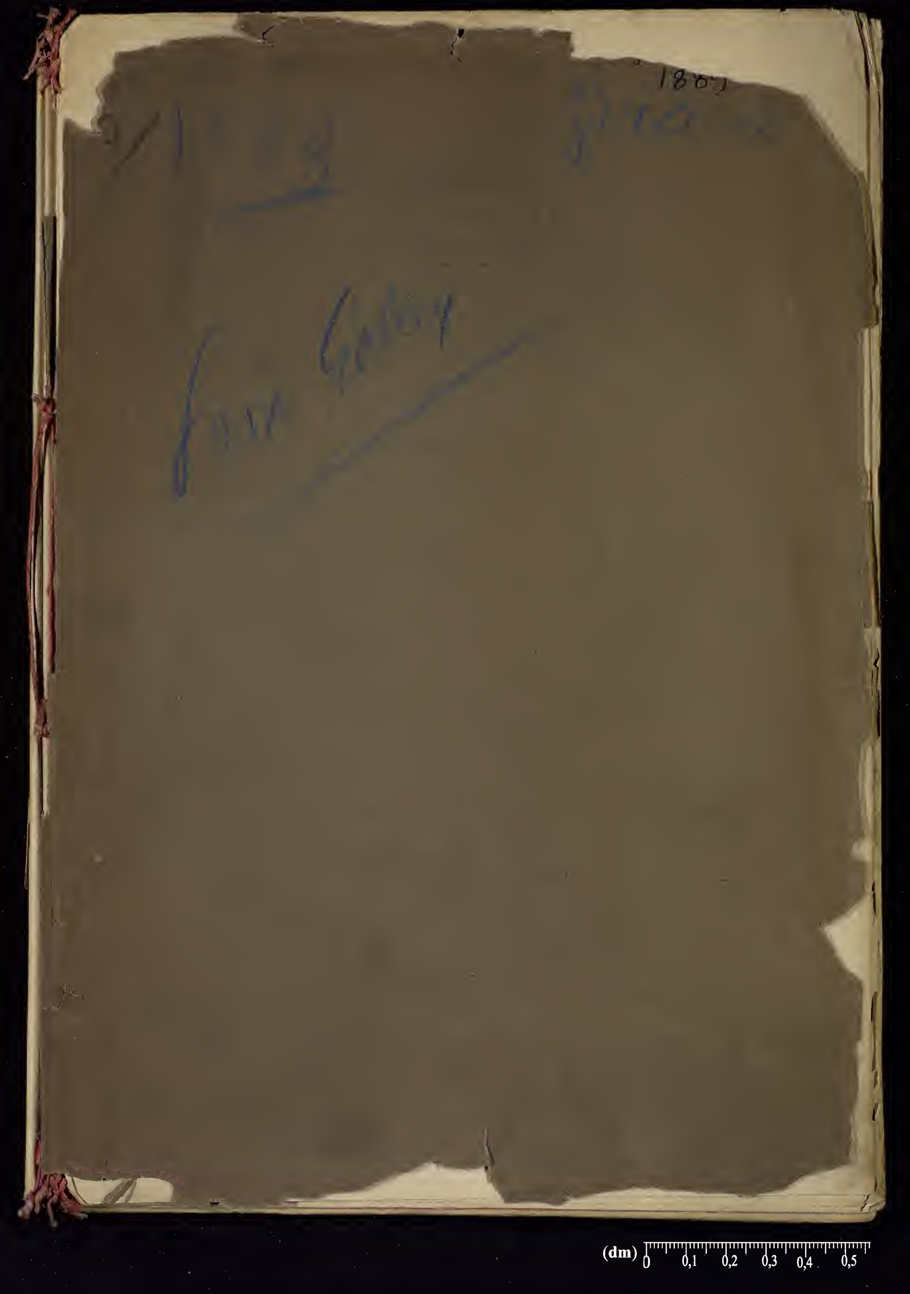
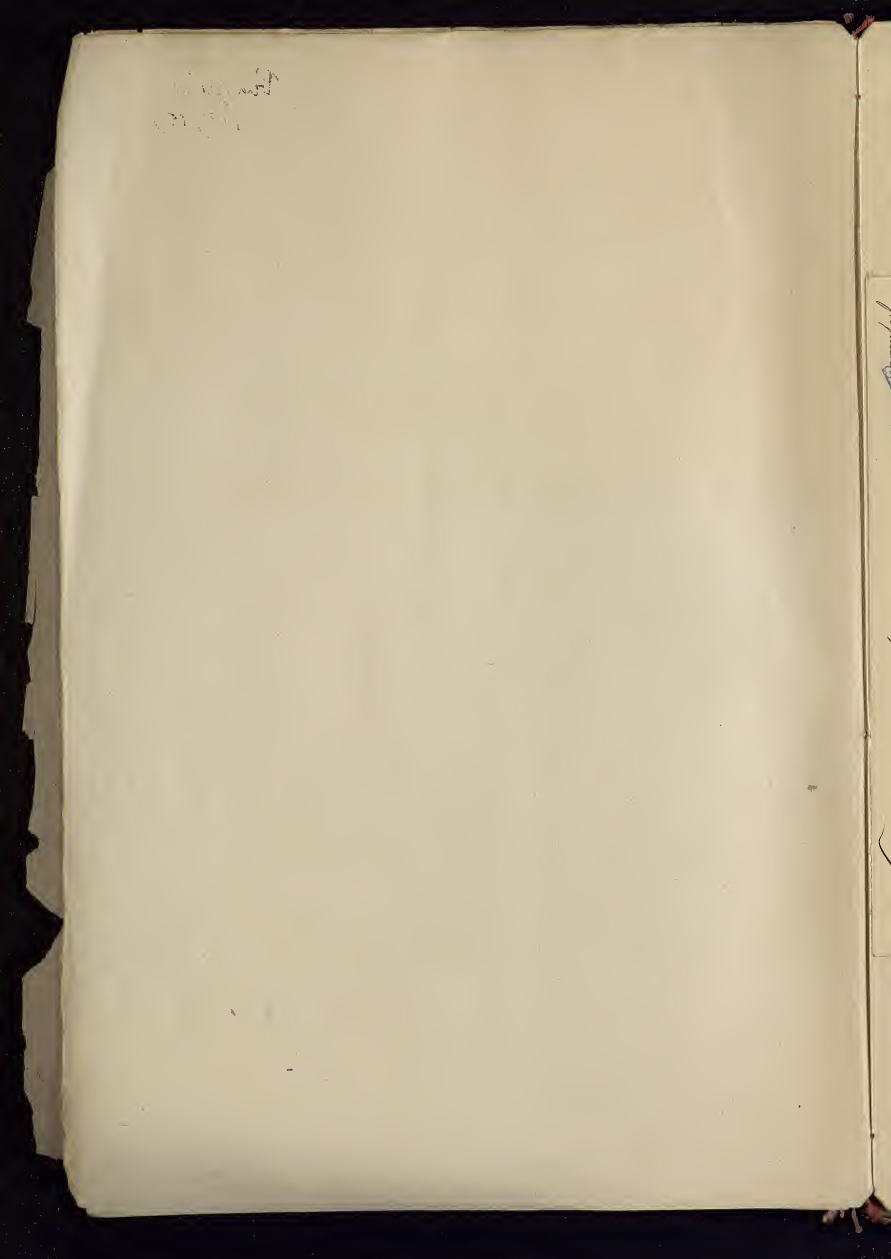
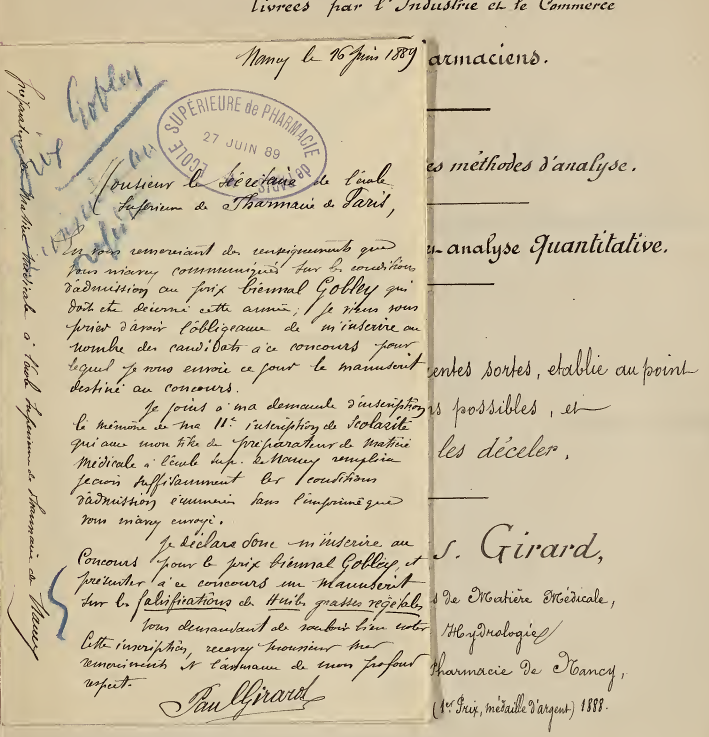




Prix Gobley
1889 (5)

Falsifications des huiles grasses végétales

livrées par l'Industrie et le Commerce



Nancy le 16 Juin 1889

Préparateur de Matière Médicale à l'école supérieure de Pharmacie de Nancy

Prix Gobley

Monsieur le Secrétaire de l'école Supérieure de Pharmacie de Paris,

En vous remerciant des renseignements que vous m'avez communiqués sur les conditions d'admission au prix biennal Gobley qui doit être décerné cette année, je viens vous prier d'avoir l'obligeance de m'inscrire au nombre des candidats à ce concours pour lequel je vous envoie ce jour le manuscrit destiné au concours.

Je joins à ma demande d'inscription le mémoire de ma 11e inscription de Scolarité qui avec mon titre de préparateur de Matière Médicale à l'école sup. de Nancy remplissent je crois suffisamment les conditions d'admission énumérées dans l'imprimé que vous m'avez envoyé.

Je déclare donc m'inscrire au Concours pour le prix biennal Gobley, et présenter à ce concours un manuscrit sur les falsifications des Huiles grasses végétales

Vous demandant de vouloir bien noter cette inscription, recevez Monsieur mes remerciements et l'assurance de mon profond respect.

Paul Girard

...armaciens.

...es méthodes d'analyse.

...-analyse Quantitative.

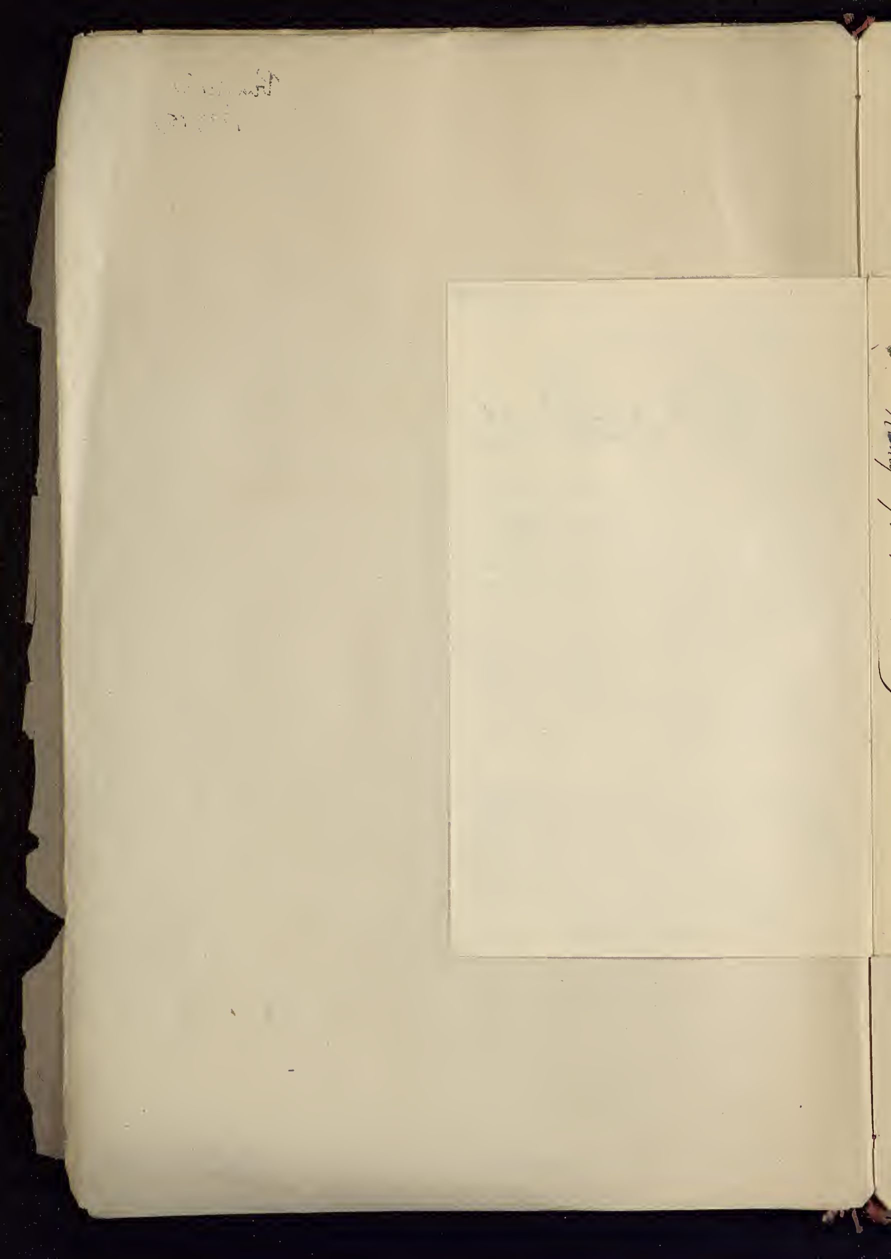
...entes sortes, établie au point ...s possibles, et ... les déceler.

...s. Girard,

...s de Matière Médicale, Hydrologie

...Pharmacie de Nancy,

(1er Prix, médaille d'argent) 1888.



Prix Gobley
1889 (5)

Falsifications des huiles grasses végétales
livrées par l'Industrie et le Commerce

…armaciens.

…es méthodes d'analyse.

…analyse quantitative.

…entes sortes, établie au point
…s possibles, et
… les déceler.

…s. Girard,

…s de Matière Médicale,
… Hydrologie
… Pharmacie de Nancy,
… (1er Prix, médaille d'argent) 1888.

Nancy le 7 Juin 1889

[illegible] d'après l'affiche

Nancy 95 Rue Haboy

Monsieur

En feuilletant un compte-rendu des prix de l'école supérieure de Pharmacie de Paris je me suis aperçu que le prix biennal Gobley décerné à un ouvrage intéressant les pharmaciens, ayant été donné en 1887 devait cette année l'objet d'un Concours.

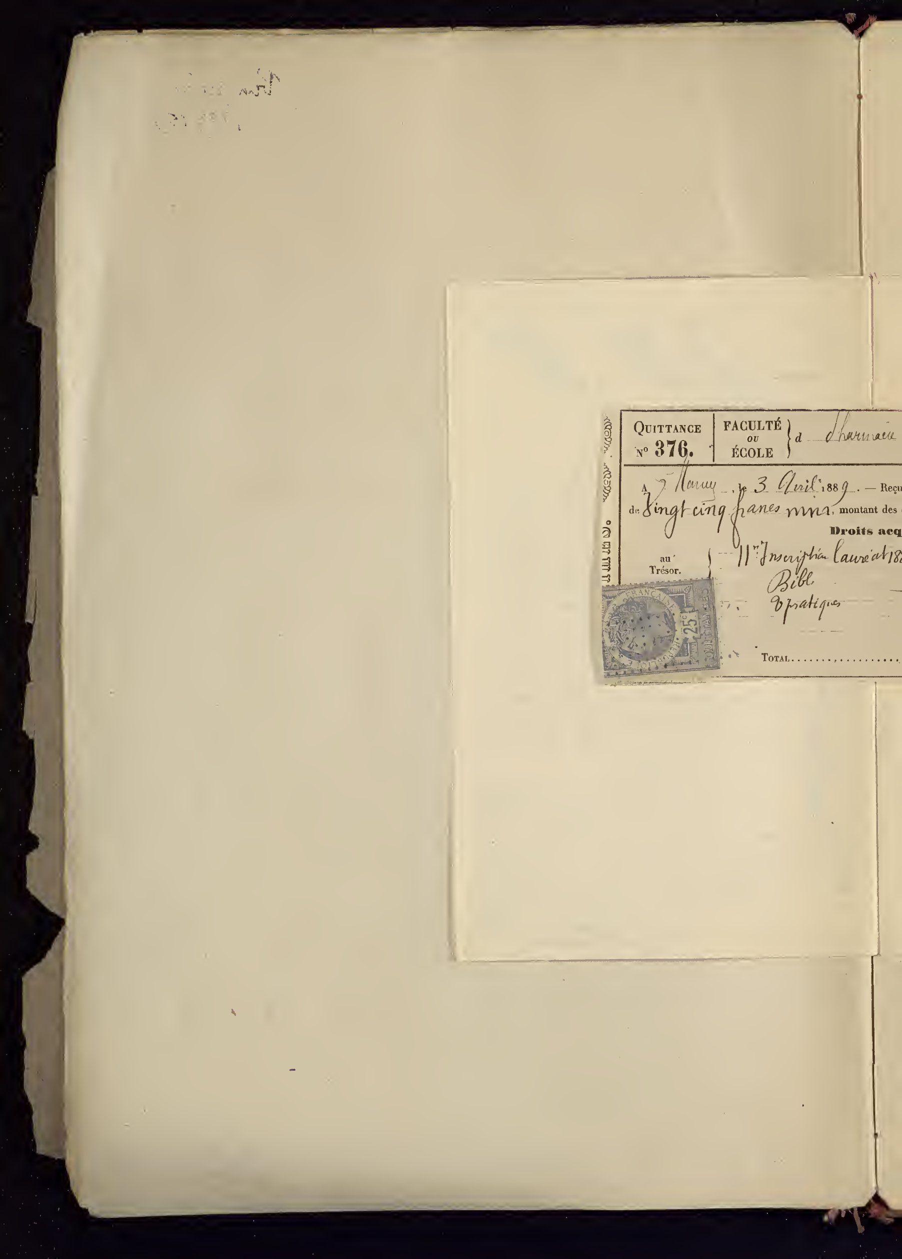
Je viens vous prier, monsieur, de me donner quelques détails.

À quel moment les manuscrits doivent-ils être déposés, où et entre les mains de qui, quelles sont les formalités à remplir.

Je vous serai très reconnaissant de me communiquer ces réponses qui m'intéressent et dont j'ai besoin pour préparer mon ouvrage au concours,

En vous priant d'agréer monsieur l'assurance de ma parfaite considération

Paul Girard



QUITTANCE N° 376. | FACULTÉ ou ÉCOLE } d Pharmacie

A Nancy, le 3 Avril 1889. — Reçu

de Vingt-cinq francs [illegible], montant des

Droits acq

au Trésor. { 11e Inscription lauréat 18
Bibl.
2 pratiques

TOTAL.....,.........

Prix Godfrey
1889 (5)

Falsifications des huiles grasses végétales
livrées par l'Industrie et le Commerce

…armaciens.

…es méthodes d'analyse.

…-analyse Quantitative.

…entes sortes, établie au point
…s possibles, et
… les déceler.

…s. Girard,
…s de Matière Médicale,
… Hydrologie
… Pharmacie de Nancy,
… (1er Prix, médaille d'argent) 1888.

Quittance N° 376.	Faculté ou École de Pharmacie	Bulletin N° 156

A Nancy, le 3 Avril 1889. — Reçu de M. Girard la somme de vingt-cinq francs, montant des droits universitaires afférents aux actes ci-après :

Droits acquis

au Trésor.			
	1re Inscription lauréat 1888-1889	"	"
	Bibl.	"	"
	Pratiques	25	"
	Total	25	00

Le Percepteur,
[illegible]



Prix Godfroy
1889 (5)

Falsifications des huiles grasses végétales livrées par l'Industrie et le Commerce aux Pharmaciens.

Examen critique des méthodes d'analyse.

Analyse Qualitative et analyse Quantitative.

Monographie des différentes sortes, établie au point de vue des falsifications possibles, et des moyens de les déceler.

Par Paul J. S. Girard,

Préparateur des cours de Matière Médicale, Minéralogie et Hydrologie à l'École Supérieure de Pharmacie de Nancy,

Lauréat (2e année) (1er Prix, médaille d'argent) 1888.

A M^r le Professeur Planchon,

Directeur de l'École Supérieure de Pharmacie de Paris.

hommage respectueux.

Introduction.

Les huiles grasses végétales sont l'objet de falsifications si nombreuses et si importantes, qu'il est je crois superflu de démontrer l'utilité d'un sujet, ayant pour but de mettre entre les mains du pharmacien qu'il soit praticien ou expert, des méthodes et des résultats analytiques certains, d'après lesquels il pourra diriger ses recherches et résoudre les questions parfois si complexes dues à l'ingéniosité du falsificateur.

Je n'ai pas la prétention de dire ici le dernier mot sur une question que tant de maîtres distingués ont travaillé sans la résoudre complètement. Ma tâche est de réunir les documents épars; de répéter sur toute une série d'huiles en m'entourant des précautions les plus minutieuses, les procédés organoleptiques, physiques et chimiques, qui n'ont été expérimentés que sur un nombre restreint de ces huiles; de contrôler les résultats, de les compléter, d'en discuter la valeur au point de vue analytique et d'en tirer des conclusions pratiques.

Au cours de mes recherches bibliographiques qui se sont étendues à un grand nombre de publications françaises, anglaises, et allemandes, j'ai pris connaissance de l'ouvrage de M. Fr. Chatin qui le premier réunit dans une thèse présentée à l'école supérieure de pharmacie de Paris, le 18 mai 1871 les documents connus à cette époque. Depuis on a vu le marché des huiles changer sur certains chefs de production, il s'en suivit de nouvelles falsifications, et nombre de procédés intéressants ont été publiés pour permettre à l'acheteur de reconnaître la fraude. Malgré son autorité, le travail de M. Chatin n'est plus suffisant à l'heure actuelle.

En 1887.88 M. Merckling pharmacien à Hatten publie dans le Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine, une excellente étude sur les corps gras, où il réunit les méthodes d'examen, les plus nouvelles, consignées jusqu'alors dans différents ouvrages étrangers, et donne un très sérieux développement à l'analyse Quantitative ou Oléométrie.

En 1888-1889 Mr Peters publie dans : Archiv der pharmacie zeitschrift des Deutschen (Octobre 1888) sous le titre : d'examen critique des méthodes employées pour l'analyse des huiles végétales, une série de réactions la plupart particulières à une huile seule et éparpillées jusqu'alors dans différents journaux scientifiques.

J'aurais voulu, imitant les auteurs que je viens de citer, examiner dans ces quelques pages, les huiles végétales et animales, ainsi que certains corps gras d'un usage courant en pharmacie. Mais limité par le temps, et désirant être complet, j'ai dû n'entreprendre que l'étude des huiles grasses végétales, me réservant de présenter plus tard, un travail identique sur les falsifications des huiles animales et des corps gras.

J'ai divisé l'étude suivante en trois parties.

La première partie comprend : l'examen des différents procédés d'analyse.

1° procédés organoleptiques

2° procédés physiques

3° procédés chimiques

La seconde partie comprend : (a) l'analyse qualitative, résolution de deux problèmes

1° Détermination d'une huile supposée pure

2° Reconnaître la pureté d'une huile.

avec deux tableaux synoptiques à l'appui.

(b). l'analyse quantitative ou oléométrie, considérée dans la recherche des quantités de chaque composant d'un mélange d'huiles et dans le dosage des éléments constitutifs des huiles.

La troisième partie : Monographie est rédigée au point de vue de la recherche des falsifications. La provenance botanique, la préparation et la production commerciales, sont suivies des propriétés organoleptiques, physiques et chimiques, exclusivement établies d'après les résultats des procédés analytiques étudiés, dont la vérification exacte, indique si on a affaire à une fraude ou à une huile pure. Puis vient la liste des falsifications commercialement possibles, et la recherche particulière de chaque fraude.

J'ai cru devoir mettre en tête de cette monographie une énumération aussi succincte que possible des procédés de

préparation industrielle, épuration, décoloration, désinfection, blanchiment et déancissement des huiles.

La liste suivante des huiles à examiner a été dressée d'après les travaux de Mrs Chateau, Ad. Chatin, Massie et Moerkling d'après l'ouvrage de Mr le Professeur Planchon (Détermination des Drogues simples d'origine végétale) et les conseils de Mr le Professeur Godfrin.

Pour agir sur des produits d'une authenticité indiscutable j'ai dû préparer moi-même toutes ces huiles par simple pression à froid.

— Huiles végétales étudiées —

Huile d'Abricot
Huile d'amande douce
Huile d'arachide
Huile de Cameline
Huile de Chenevis
Huile de Colza
Huile de Coton
Huile de Faîne
Huile de Lin
Huile de Moutarde
Huile de Navette
Huile de Noisette
Huile de Noix
Huile d'Oeillette
Huile d'Olive
Huile de Ricin
Huile de Sésame

— Huiles étudiées comme fraudes. —

Huile lourde de Houille
Huile de résine
Huile de Croton tiglium
Huile de Pignon d'Inde.

P. Girard.

Première partie.

Examen des différents procédés d'analyse.

Les procédés mis en pratique pour reconnaître la pureté d'une huile donnée peuvent se diviser en trois groupes.

Procédés organoleptiques,
Procédés physiques,
Procédés chimiques.

Il est nécessaire de rappeler qu'une huile grasse végétale, est un produit naturel dont les caractères peuvent varier, avec l'âge l'habitat et l'idiosyncrasie personnelle de la plante d'où elle provient, que par conséquent sa composition n'étant pas absolument constante, ses propriétés organoleptiques, physiques et chimiques, ne peuvent pas être rigoureusement établies, ni vérifiées. L'Étude suivante prouvera que certains procédés étant plus sensibles que d'autres à ces variantes on ne devra pas exiger dans l'analyse une concordance absolue avec les résultats exprimés. Quant aux réactifs chimiques dits de Coloration étant donné en outre, qu'il est difficile de s'entendre sur la détermination des couleurs, j'ai dû grouper dans tous les procédés, les colorations rapprochées ou de même nature, pour être aussi large que possible; par exemple: on trouvera dans le même groupe: teintes vermillonnées, les colorations indiquées par les auteurs sous les noms de: rose chair vif, abricot clair, abricot foncé etc.. ainsi que tous mélanges dont la coloration pourrait être reproduite à base de vermillon. Je dois ajouter que, par suite de ces raisons, je n'attache pas à ces réactions une confiance entière, et je ne les utilise que comme complément dans une recherche analytique, à moins que ces réactions soient tout à fait nettes et caractéristiques.

D'autres causes peuvent encore influencer l'exactitude des méthodes d'analyse, je veux parler des changements que peuvent amener dans la composition des huiles, les différents procédés d'extraction et d'épuration; les résultats dus aux réactifs de coloration sont ici les plus compromis.

La rancidité des huiles fait varier toutes les propriétés physiques et chimiques, il sera donc nécessaire avant toute recherche de s'assurer qu'une huile n'est pas rance, et pour ce faire, après examen des propriétés organoleptiques, il faudra épuiser par l'alcool bouillant quelques grammes d'huile et constater l'acidité de l'alcool avec le papier de tournesol. Si l'huile est reconnue rance, à défaut d'autre échantillon on devra la désrancir par le procédé que j'indique à la troisième partie de ce travail. (Chapitre: Monographie).

P. Girard –

Procédés organoleptiques.

Odeur. — L'odeur seule peut suffire quelquefois aux commerçants, les opérateurs en se frottant l'intérieur des mains avec quelques gouttes d'huile, peuvent par l'odorat reconnaître la présence de certaines huiles dans d'autres. La chaleur quelquefois est nécessaire pour mettre l'odeur en évidence; on fait chauffer dans une petite capsule 1 ou 2 grammes d'huile à essayer, et, simultanément dans une autre capsule une huile de même nature dont on connait la pureté; on peut par ce moyen découvrir dans quelques cas une fraude qui sera ultérieurement rendue évidente. Ainsi:

Entre 150° + 200° C., l'huile d'olive développe une odeur de fraises, qui n'est donnée par aucune des huiles pures de sésame, d'arachide, de coton, etc...

L'huile de navette chauffée répand une odeur différente; il en est de même de l'huile de Cameline, etc.. etc....

Clarke a remarqué que l'odeur se dégageait mieux par addition d'acide sulfurique, mais est variable avec le lieu de provenance, suivant que l'expression a eu lieu à froid ou à chaud ou que l'huile a été épurée.

Saveur. — De même que pour l'odeur, les Commerçants arrivent à reconnaître d'une manière étonnante par la saveur, la pureté d'une huile, mais ces moyens exigent une trop grande habitude professionnelle pour qu'il soit permis de les donner comme pratiques au cours d'une analyse.

Procédés physiques.

Figures de cohésion.

Mr. Tomlinson a imaginé comme moyen physique d'analyse qualitative des huiles, de laisser tomber à la surface d'une eau tranquille contenue dans un verre, à la température de 17 à 18°, une goutte d'huile, d'une hauteur de 3 m/m. au plus ou de la déposer tranquillement. Au Contact de l'eau cette goutte s'étend tout

d'abord pour se contracter et dessine une figure dite de Cohésion. Ce procédé indiqué dans quelques ouvrages ne m'a donné aucun résultat pratique. Tout le résultat de cette méthode serait en faveur de la distinction de l'huile de ricin et de l'huile de croton qui donnent des cercles irrisés caractéristiques.

Une goutte d'huile de ricin s'étale lentement à la surface de l'eau jusqu'à la circonférence du verre en produisant de belles irrisations argentées et en laissant sur les bords quelques gouttelettes peu nombreuses qui y restent adhérentes.

L'huile de croton s'étale subitement à la surface de l'eau et donne des irrisations bien plus belles que celles de l'huile de ricin.

La figure de cohésion d'un mélange d'huiles renseignera immédiatement sur la présence de l'huile de croton ou de l'huile de ricin, à condition toutefois que ce mélange soit fait dans des proportions d'au moins 20 à 25 p. %.

Cependant on ne peut tirer de là une conclusion, toutes les huiles donnes des irrisations variables avec l'incidence de la lumière.

Densité des huiles.

La connaissance de la densité des huiles est une information très sérieuse pour l'analyse, mais malheureusement les conclusions des expériences faites par l'un des nombreux procédés qui vont être indiqués peuvent être viciées par la présence de la moindre proportion d'acides gras libres qui ont des densités autres que celles des glycérides qu'ils composent, par exemple l'acide oléique dont le poids spécifique ne dépasse pas 900 à 15°. En outre il faut tenir compte du moindre écart de température et opérer avec des instruments de précision qu'il faut manier avec une certaine habileté. Toutes ces conditions réunies ne nous permettent encore pas de déceler une fraude dans une huile donnée, car nous pouvons trouver que la densité du mélange est égale à un ou deux millièmes près à celle de l'huile type, or nous concluons que cette huile est pure car une huile varie de composition avec l'âge, l'habitat de la plante d'où elle provient, avec la préparation industrielle, et conséquemment la densité peut être variable, si peu que ce soit.

Nous concluons encore à la pureté si, trouvant une densité

correspondante à celle de l'huile indiquée, nous sommes en présence d'un mélange fait dans des proportions voulues d'huiles de densités différentes.

Donc le poids spécifique d'une huile est un appoint sérieux à l'analyse, mais sa connaissance n'est pas une méthode à laquelle on doive se rapporter à l'exclusion de toute autre.

Lorsqu'on pourra par l'ensemble de l'analyse assurer et déterminer une fraude, on aura alors recours à la densité pour connaître les quantités de chaque sorte entrant dans le mélange. Partant alors des densités connues des huiles employées, les quantités seront simplement reconnues en employant la formule de la règle d'alliage.

Tous les praticiens qui se sont occupés de la recherche de la densité pour les huiles n'ont pas donné des résultats identiques, cela tient probablement à une des causes que j'ai signalées plus haut. Le tableau de Mr. Massie qui est rapporté ici doit être considéré comme une moyenne exacte qu'on peut prendre pour terme de comparaison.

Densité des huiles à + 15°, celle de l'eau étant 1.

Huile de Colza	0.914.2	Huile d'Amande douce	0.918.3	Huile de Chènevis	0.925.5
Navette	0.915.1	Abricot	0.918.5	Cameline	0.925.9
Olive	0.915.3	Faîne	0.920.	Noix	0.926.
Noisette	0.917.	Sésame	0.922.5	Lin	0.932.5
Arachide	0.917.1	Coton	0.923.	Ricin	0.964.5
Moutarde	0.918.	Oeillette	0.924.		

Procédé de Donny, professeur à l'université de Gand.

Densités comparatives.

Mr. Donny colore une huile type avec de l'orcanette, et introduit ensuite avec une pipette une petite quantité d'huile colorée dans la masse de l'échantillon de densité inconnue; si on opère avec précaution, l'huile colorée se présentera sous forme d'une petite sphère suspendue dans la masse liquide: 1°. La sphère gagnera le fond du vase, donc l'huile colorée a une densité plus grande que l'autre; 2°. La sphère ne tendra ni à monter ni à descendre, les deux huiles seront de même densité; 3°. La sphère gagnera la surface de la masse liquide, donc l'huile colorée a une densité plus petite que l'autre.

C'est un procédé comparatif dont la valeur n'a pas à être commentée.

Oléomètre de Lefebvre.

En 1839, Lefebvre, d'Amiens, construit le premier oléomètre destiné à donner la densité des huiles. Cet instrument, connu aussi sous le nom d'oléomètre à froid est basé sur la différence de densité des différentes huiles à la température de 15° C. Je ne ferai qu'indiquer sa construction, son mode d'emploi, et les corrections nécessitées par la température. Ayant reconnu pour les huiles dont je m'occupe qu'il était susceptible de donner des densités généralement trop élevées, (Cela vient-il d'un défaut de construction ? je veux bien le croire, mais alors nous n'avons plus entre les mains qu'un instrument d'une exactitude relative), d'autre part, il n'est pas possible avec cet instrument de déterminer la densité d'un mélange d'huiles de densités supérieure à 0,940.

C'est un aréomètre à grand réservoir et à tige longue généralement aplatie et contenant un papier sur lequel est marqué le nom de l'huile, ainsi que la coloration qu'elle prend sous l'influence de l'acide sulfurique à 66°. Les chiffres de 1 à 40 sur l'échelle doivent être précédés de 9 pour exprimer la densité, si nous trouvons 17, nous lisons 917, la densité de l'eau étant 1000. Pour corriger l'erreur due à la température à laquelle on opère, outre le tableau de correction de Mr. Lefebvre, et d'après lui, il suffit d'ajouter à la densité trouvée 0,001 par 1° 5 C. qu'indiquera le thermomètre au delà de +15° C. et de retrancher le même nombre par 1° 5 C. qu'indiquera le thermomètre au-dessous de 15° C.

Lorsqu'on a entre les mains un instrument bien construit, on peut s'en servir avec avantage dans l'analyse quantitative, voici dans quel cas : Nous savons par une opération préalable que dans l'huile d'olives

notre instrument marque .... 17°
que dans l'huile d'œillette ...... id .... 25°

Si nous le plongeons dans un mélange des deux en proportions inconnues, nous trouvons 23°. La différence de 17 à 25 étant de 8, 1° au dessus de 17 indiquera 1/8 du mélange et 6° indiquent 6/8 du mélange etc... nous n'arriverons néanmoins qu'à une approximation relative.

Oléomètre à chaud de Laurot proposé en 1841 pour l'essai spécial de l'huile de Colza. Il est fondé sur ce qu'à 100° les huiles n'ont pas la même densité et présentent des différences appréciables. L'instrument se compose d'une burette en fer blanc servant de B.M dans lequel on

placé un cylindre creux renfermant l'huile à essayer; quand la température de l'huile est à + 100°, ce qui est indiqué par le thermomètre, on y plonge un aréomètre dont le zéro est le point où s'arrête l'huile de Colza pure portée à + 100°. Il y a 200 parties égales au-dessous du zéro et 20 à 25 au-dessus.

Dans l'huile de lin à 100°, l'oléomètre s'arrête à 210.
— id — d'œillette — — — — — — id — — — — — — — 124.
— id — de Chènevis — — — — — — id — — — — — — — 136.

Lorsque l'huile de Colza est mélangée d'acide oléique, l'instrument se trouve en défaut.

Elaïomètre construit en 1843 par M. Gobley.

Spécialement destiné à l'analyse des mélanges d'huile d'olive et d'œillette. Il est fondé sur la différence de densité existant entre l'huile d'olive et celle d'œillette; il consiste en un aréomètre à boule très grosse, gradué de telle manière qu'à 12°5, température ordinaire des caves à huiles, son point d'affleurement dans l'huile d'œillette est marqué 0 en bas et son point d'affleurement dans l'huile d'olive 50° en haut. L'intervalle entre 0 et 50° a été divisé en 50 parties égales.

Lorsqu'on fait une lecture on double le chiffre trouvé et on déduit de suite le pour cent. Ainsi, par exemple, si nous lisons 35, en dédoublant, 70, on conclut que l'huile contient 30 % d'huile d'œillette.

Etant gradué à la température de 12°5, si on opère à une autre température, il faut ajouter ou retrancher du nombre trouvé autant de fois 3°6 qu'il y a de degrés de température en moins ou en plus de 12°5 c.

Alcoomètre de Gay-Lussac.

Cet alcoomètre peut servir pour la détermination des densités. D'après Mr Heydenreich on prend l'eau pour unité et on part de l'huile de suif jusqu'à l'huile de ricin en se servant de la table des densités de Schübler, Mr Marchand s'en sert pour l'analyse de l'huile d'olive, les degrés compris entre 54 et 60 expriment toutes les densités spéciales aux huiles d'olive, d'œillette et d'arachide.

Aréomètre de Pinchon.

De tous les instruments étudiés pour les huiles, c'est le moins approprié à nos besoins, soit que nous cherchions à savoir quelles huiles sont en présence, soit que le sachant

nous voulions procéder à une analyse quantitative, car il est construit pour chaque huile en particulier, et n'est pas capable de déceler la nature de la fraude; il met simplement en garde l'acheteur qui constate les preuves en mains que l'huile qu'il expérimente n'est pas l'huile annoncée.

Cet instrument se compose d'un aréomètre muni dans sa grosse boule d'un thermomètre - les divisions de la tige sont liées aux degrés du thermomètre - et on détermine par le calcul la densité de l'huile aux diverses températures; ces chiffres constituent la seconde colonne de graduation. A la lecture le degré thermique doit être le même que le degré de la tige, sans quoi il y a fraude. Si les degrés correspondent, on trouve en face la densité à cette température.

Densimètre de Massie.

Un densimètre de précision à tige longue sur laquelle sont tracées des divisions aussi nombreuses que possible de 0,900 à 0,975 avec suppression du premier chiffre, voilà l'instrument dont s'est servi Mr. Massie et qui est connu sous le nom de densimètre de Massie.

Au moyen de cet appareil qui n'a pas d'adaptation particulière aux huiles, on obtient des résultats très exacts, qui évidemment ne sont pas exempts de la variation de température ni de l'erreur due à la rancidité des huiles.

Quant aux méthodes du flacon et de la balance hydrostatique, la première n'est pas recommandable étant donnée la viscosité des huiles, leur capillarité et la difficulté de connaître la température. La seconde est réalisée au moyen de la balance de précision de Westphal ou de Morch.

Cette balance se compose d'un thermomètre suspendu par un mince fil de platine à l'extrémité d'un levier gradué; il est équilibré à l'autre bout par un poids égal au sien. Quand on plonge le thermomètre dans l'huile, il perd un certain poids. On rétablit l'équilibre en suspendant au levier une série de cavaliers combinés de telle sorte que la lecture se fasse très simplement. Le flotteur déplace exactement 5 c.c³ de liquide; le poids qu'il faut pour rétablir l'équilibre est celui de 5 c.c³ du liquide dont on cherche la densité.

Lorsque le flotteur est un thermomètre, la balance devient impropre aux déterminations de densité à 100°; dans ce cas on substitue

au thermomètre une baguette de verre qui déplace 5 c.c³ de liquide.

Il est évident qu'une balance de précision munie d'un plateau à crochet et flotteur, rendra les mêmes services que la précédente.

L'usage de la balance établie dans ces conditions et du densimètre de Massie sont les deux méthodes les plus certaines et les plus recommandables pour la recherche des densités des huiles.

Viscosité.

Le degré de fluidité ou viscosité spécifique est un caractère qui a sa valeur, qu'on peut utiliser comme moyen d'essai, mais il faut des grandes précautions, pour amener les huiles et les maintenir pendant qu'elles coulent à la même température. Des expériences ont été entreprises à ce sujet par M.M. Schübler et Ure qui se servaient d'un appareil très primitif constitué uniquement par un entonnoir en verre dont on connait exactement l'aire de l'orifice d'écoulement.

Le degré de fluidité est exprimé par le chiffre qu'on obtient en divisant le nombre de secondes qu'il faut à une certaine quantité d'une huile pour s'écouler, à travers un tube effilé d'un diamètre donné, par le nombre en secondes qu'il faut à une égale quantité d'eau.

Le tableau suivant est extrait des chiffres obtenus par Schübler. (1).

Noms des huiles.	Degré de fluidité à 15° R.	Nombre de secondes qu'il faut pour l'écoulement à 15° R.
Huile de Ricin	203.0	183
Olive	21.6	195
Colza	18.	162
Navette	17.6	159
Faîne	17.5	158
Amande douce	16.6	150
Moutarde	15.6	141
Pavôt	13.6	123
Cameline	13.2	119
Noix	9.7	88
Lin	9.7	88
Chènevis	9.6	87
Eau distillée	1	

(1) Journal der Pharmacie von Elsass-Lothringen – (1888)

L'appareil primitif dont se servait Mr. Schübler peu propre à donner des résultats exacts, est remplacé par celui de Mr. Engler et celui de Mr. Redwood, de Londres. La disposition de ce dernier est bien simple — Une petite roue à aubes, actionnée par la chute d'un poids, tourne dans l'échantillon d'huile maintenu à une température déterminée, par de l'eau contenue dans un vase extérieur.

Les résultats ici sont exprimés par le nombre de secondes nécessaires pour que le poids parcourre un espace déterminé.

Solubilité.

Dans ce chapitre de la solubilité des huiles, je place deux procédés d'analyse dont l'un basé sur la solubilité dans l'alcool absolu n'a pas encore figuré comme méthode analytique; on a essayé la solubilité dans des mélanges d'alcool et d'éther, mais je ne sais pas qu'il ait été dressé des tables de solubilité dans l'alcool absolu.

J'ai pensé, en mettant en pratique cette propriété, qu'il serait possible d'obtenir une méthode d'analyse quantitative, et quoiqu'il en soit, dans bien des cas, il n'est pas inutile au praticien de savoir à quel degré telle ou telle huile est soluble dans l'alcool.

Modus operandi — Un échantillon étant donné, on en pèse un gramme dans un flacon d'Erlenmayer taré, on ajoute 10 gr. d'alcool absolu. On agite fortement à plusieurs reprises et on laisse reposer pendant une heure environ. Le verre au repos occupera une position inclinée de façon que l'huile se rassemble facilement, dans l'angle formé par le fond du verre et la paroi latérale. L'alcool est ensuite décanté aussi bien que possible et à l'aide d'un papier buvard. On porte le verre à la température de 40 à 50° pour chasser les dernières traces d'alcool et on pèse. On trouve ainsi par différence le poids de l'huile dissoute par l'alcool absolu. Rapportant ce poids à 1000 grammes d'alcool on a la quantité d'huile dissoute exprimée en grammes.

---

(1) Moniteur scientifique, p. 901, Août 1886.

Quantité d'huile que peuvent dissoudre 1000 gr. d'alcool absolu.

Huile Navette	15 gr.	Huile d'Amande douce	39 gr.	Huile d'Oeillette	47 gr.
Colza	20	Sésame	41	Chènevis	53
Moutarde	27	Abricot	43	Coton	64
Noisette	33	Noix	44	Arachide	66
Olive	36	Faine	44	Lin	70
				Cameline	78

Abstraction faite de la particularité qu'a chaque huile de se dissoudre en telle ou telle proportion dans un même poids d'alcool, quelle est la valeur de ce procédé au point de vue de l'analyse ?

Quand il s'agit de qualifier une huile pure, ce procédé est valable, à des exceptions près pour les chiffres rapprochés. Il est également susceptible d'indiquer qu'une huile d'olive, de noisette, d'amande douce, est falsifiée par une huile de coton, d'arachide, de Cameline ou de lin.

Au point de vue de l'analyse quantitative : nous avons par exemple une huile d'olive falsifiée par huile d'arachide, le pouvoir dissolvant de l'alcool est de 36 pour la première et 66 pour la seconde ; il est de 50 pour le mélange. Le problème est facile à résoudre : Soit a la quantité d'huile d'olive dissoute, b, la quantité d'huile d'arachide dissoute. Nous avons : 1° $a + b = 50$; 2° les quantités dissoutes étant proportionnelles aux pouvoirs dissolvants, nous avons : 2° $\frac{a}{36} = \frac{b}{66}$, d'où on déduit facilement

$$a = \frac{36 \times 50}{66 + 36} \quad \text{et} \quad b = 50 - a$$

$$\text{ou} \quad a = 17,6 \quad \text{et} \quad b = 32.36$$

Les quantités mélangées sont proportionnelles à 17.6, nombre qui représente l'huile d'olive et 32,36 nombre qui représente l'huile d'arachide.

2° Procédé de Valenta. (1)

Dans le « Dingler's polytechniches journal, t. 252, p. 296 », Mr. Valenta publie une note sur une nouvelle méthode d'analyse des huiles qui consiste à mélanger dans un tube d'essai, p. e. ou àà 3 c.c³ d'huile et d'acide acétique glacial de densité 1.0562, à chauffer jusqu'à ébullition et dissolution complète, plonger un thermomètre dans la masse au repos et noter la température à laquelle le trouble se manifeste, cette température est le degré de turbidité qui différencie les huiles entr'elles.

Cette méthode fut reprise par Mr. Allen, de Sheffield, qui lut à ce sujet un rapport à la Society of Chemical Industry de Manchester en Janvier 1886. Mr. Allen n'est pas d'accord avec Mr. Valenta sur le

(1) Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville, 536, Août 1886, p. 903.

degré de turbidité des différentes huiles. En 1887, Mr Georges Hurst reprend les travaux de M.M. Valenta et Allen, il trouve des résultats tout à fait différents de ceux donnés par ses devanciers, il indique le degré de turbidité d'huiles déclarées incomplètement solubles et joint à son rapport un tableau comparatif des résultats des trois expérimentateurs. Mr Elvood s'occupe aussi de cette question et trouve des résultats différents. En face de ces divergences, Mr Hurst prétend que les expérimentateurs ne prennent pas les précautions désirables; il lui est arrivé, dit-il, avec une même huile et un même acide, suivant que le tube était plus ou moins sec et que l'huile contenait des traces d'humidité, d'obtenir des résultats différents.

D'autre part la teneur des huiles en acides libres est une cause de cette différence; étant donné que les acides oléique et acétique sont miscibles en toutes proportions, il est facile de conclure que la moindre quantité d'acide libre diminue le degré de turbidité. Cette assertion a été vérifiée par M. Hurst qui a même déterminé le degré de turbidité d'huiles pures mélangées de tant % d'acide

La température du trouble diminue avec l'accroissement de la quantité d'acide oléique et lorsque la proportion arrive à 33 % le mélange est soluble à la température ordinaire.

En présence de ces données, j'ai soumis les huiles à l'expérience, m'entourant de toutes les précautions nécessaires et indiquées. Pour quelques-unes j'ai obtenu des résultats s'approchant de ceux donnés par Mr Hurst. Mais comment être certain d'une méthode d'analyse qui exige des conditions si particulières, et qui, avec des huiles pures et fraîches donnent des résultats différents avec le pays d'origine. La méthode devient alors entre les mains d'un analyste habile, particulière à une huile provenant d'une même espèce cultivée dans un même terrain.

Comme exemple de ces différences, voici un tableau extrait des documents officiels, qui prouvera le peu de valeur du procédé, tel qu'il est appliqué aujourd'hui.

Noms des huiles.	Valenta	Allen.	Hurst.	Elvood.
Huile de Colza français	———	———	82 et 94	———
— id — de — Settin	———	———	97 et 99	———
— id — Coton	110	———	53 et 63	———
— id — Olive, Malaga	———	———	65. 71 et 76	———
— id — — Mogador	———	———	62	———
— id — — Zante	———	———	47	———
— id — — Gallipoli	———	———	28	———
— id — Lin.	———	57	41	67

Chaleur.

Sous ce titre sont rangées les actions de l'acide sulfurique et du protochlorure de soufre sur les huiles, et nous sommes en présence de deux procédés qui ont pour but de donner la température maxima dégagée par un mélange d'huile avec l'un ou l'autre de ces deux réactifs.

1er Procédé Maumené.

Ce procédé dit aussi à l'acide sulfurique et au thermomètre qui consiste à noter la température maxima produite par un mélange de 50 gr. d'huile avec 20 c.c³ d'acide sulfurique à 66°, température qui est en relation avec la composition chimique des huiles examinées est excellent et donne, lorsqu'il est entre les mains d'expérimentateurs quelque peu habiles des résultats constants. L'opérateur doit s'entourer des précautions suivantes et opérer toujours avec les mêmes appareils :

1° D'après Maumené, le degré initial de chacun des deux corps n'est pas une cause d'erreur, mais il est bon de faire séjourner quelque temps les liquides dans le même milieu ;

2° Il serait inutile d'opérer sur des huiles rances qui, par suite de la teneur en acides libres occasionneraient des lectures thermométriques trop élevées.

3° Employer toujours un acide d'un poids spécifique exactement le même et le préserver soigneusement de tout contact avec l'air.

4° L'appareil réduit à ses éléments essentiels doit se composer d'un vase en verre dans lequel est placé un second vase de dimensions plus petites, l'espace compris entre les deux et au-dessous du second doit être garni de coton cardé ou d'une substance non conductrice de la chaleur.

L'huile est pesée dans le vase intérieur, on verse l'acide et on agite avec un thermomètre sur lequel on lit au bout de quelques minutes le degré maxima. Un verre à pied conique, permettant d'agiter plus facilement, ne vaut pas le vase cylindrique, suivant les différentes couches on observe des températures différentes, inférieures à la partie rétrécie, supérieures à la surface.

En opérant de cette façon, je suis arrivé aux résultats suivants :

Huiles non siccatives.				Huiles siccatives.	
Noms des huiles.	Deg. maxima.	Noms des huiles.	Deg. maxima.	Noms des huiles.	Deg. maxima.
Huile de Noisette	38° C.	Huile de Coton	55° C.	Huile d'Oeillette	86°.4
Olive	42	Cameline	56	Chènevis	98
Moutarde	44	Navette	57	Noix	101
Arachide	44	Colza	58	Lin	133
Abricot	46	Faîne	65		
Ricin	47	Sésame	68		
Amande douce	53.5				

Les expériences précédentes ne peuvent s'appliquer aux huiles siccatives et aux huiles de poisson qui donnent une élévation de température assez notable, sans une modification.

Un chimiste anglais, Mr. Ellis, (1) ne connaissant du procédé Maumené que le principe, et pensant justement que le dégagement de gaz qui se produisait dans le mélange d'une huile siccative avec l'acide était une cause d'erreur par suite de la dépense de calorique occasionnée par le boursoufflement de la masse, propose de mélanger les huiles siccatives à une huile sur laquelle l'action de l'acide sulfurique est peu sensible, et choisit une huile minérale lubrifiante de pesanteur spécifique = à 0.915. Cette modification est aussi pratique que celle donnée par Mr. Maumené dans le texte original que Mr. Ellis ignorait.

Mr. Maumené prend l'huile d'olive dont le degré d'échauffement est 42°, et mélange deux parties à une partie d'huile siccative, huile d'œillette par exemple. L'acide sulfurique étant ajouté, la température est de 56°8, il n'y a ni dégagement d'acide sulfureux, ni boursoufflement. Il est clair qu'en faisant la part de l'huile d'olive, d'après les données fournies par une précédente expérience, la différence exprime la chaleur produite par l'huile d'œillette seule quand elle ne dégage pas d'acide sulfureux. Le calcul suivant rend compte de ce partage.

$$56°8 \times 3 = (42° \times 2) + (x \times 1)$$

degré moyen — degré dû à l'huile d'olive — degré dû à l'huile d'œillette

$$\text{d'où } x = (56.8 \times 3) - (42 \times 2) = 86°4$$

Ainsi quand le dégagement d'acide sulfureux ne vient pas compliquer le résultat, l'huile d'œillette donne avec l'acide sulfurique une élévation de température de 86°4 au lieu de 74°5.

Au point de vue de l'analyse qualitative, quand on a affaire à une huile pure qu'il faut déterminer, le procédé est bon.

(1) Moniteur Scientifique du Dr. Quesneville - Juillet 1884.

Dans la recherche des fraudes d'une huile donnée, il est d'une application absolument nulle, car il n'indique pas la fraude, mais il rend de réels services à l'analyse quantitative quand on connait la nature des éléments en présence. En effet, si nous nous reportons au mélange d'huile d'olive et d'huile d'œillette que nous avons expérimenté précédemment, il est possible de résoudre, comme l'a fait Mr Maumené, la question inverse : Le degré d'échauffement d'un mélange de deux ou plusieurs huiles connues avec l'acide sulfurique étant déterminé, donner la quantité de chaque élément du mélange.

Représentons par a le rapport de l'huile d'olive à la masse, le rapport K de l'huile d'œillette devra être représenté par $\frac{K-a}{K}$; supposons d'un autre côté que 50 gr. du mélange aient donné une élévation de température de 46°5, on a alors l'équation suivante :

$$\left(\frac{a}{K} \times 42\right) + \frac{K-a}{K} \times 86.5) = 46°5$$

Il n'y a qu'à faire K = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 etc... jusqu'à ce que la valeur correspondante de a vérifie l'équation à très peu de chose près ; dans le cas présent, la valeur de K est 50, ce qui donne a = 8.98.

On reconnait ainsi qu'un mélange qui donne une élévation de température de 46°5 est formé, sur 10 parties, de 9 parties d'huile d'olive et 1 partie d'huile d'œillette.

On peut reprocher à ce procédé de donner des indications thermométriques trop rapprochées parfois pour des huiles pures et différentes ; ce défaut, à mon avis, est facile à combler ; voici du reste un second procédé qui va nous venir en aide :

Procédé basé sur l'emploi du proto-chlorure de soufre.

Le même appareil, les mêmes manipulations et les mêmes précautions sont indiquées d'abord. On emploie 30 grammes d'huile et des quantités de réactif variables, qui sont généralement de 2 c.c³, 3 ou 4 c.c³. Le résultat principal est l'élévation de température produite par le mélange. Puis on peut noter le temps nécessaire à cette élévation, l'état final de l'huile, la couleur de l'huile après l'expérience et le dégagement de gaz acide chlorhydrique produit par la réaction du proto-chlorure de soufre sur l'huile. De toutes ces remarques, la

première seule a une véritable valeur, l'emploi de 2, puis 3, puis 4 $c.c^3$ de réactif ne donne qu'une élévation de température le plus souvent proportionnelle à la quantité de réactif. L'huile devient plus épaisse et donne un solide plus ou moins poisseux avec 4 $c.c^3$; la couleur change peu pour chaque huile, qu'on emploie 2 ou 3 ou 4 $c.c^3$. Le dégagement de gaz n'est vérifiable que par l'odorat; il est donc difficile d'établir une comparaison sur ce dernier point.

Ce procédé fut l'objet d'intéressants mémoires publiés par M. M. J. Caster Bell et T. J. Bruce Warren, puis repris par Mr Chas. A. Fawsitt, qui l'applique à quelques huiles végétales ou à des graisses animales et le publie dans le The journal of The Society of Chemical Industry du 31 Août 1888. Mr Fawsitt recommande d'employer le chlorure de couleur claire, S^2cl^2 pratiquement pur, et de rejeter un chlorure plus foncé qui contiendrait $S\,cl^2$ qui distillerait au-dessous de 130° et qui laisserait plus 2 % de résidu solide.

Appliqué avec toutes les précautions opératoires recommandées, voici les résultats que ce procédé peut donner.

Je n'emploie que 2 $c.c^3$ de réactif, et je note seulement l'élévation de température et les particularités vraiment dignes de remarques.

Noms des huiles	Degré maxima	Noms des huiles.	Degré maxima.
Huile de Noisette	43° c	Huile d'Olive	52° c
Noix	44°	Chènevis (2)	52° à 53°
Arachide	45°	Sésame	
Abricot		Navette	53°
Amande douce	47°	Ricin	55°
Colza		Lin	
Coton	49°	Cameline	57°
Faîne		Oeillette	
Moutarde (1)	50°		

(1) L'huile de moutarde donne une coloration vert franc

(2) L'huile de Chènevis donne des grumeaux, difficiles à éviter – Couleur plus foncée.

Comme on le voit par ce tableau, les températures varient peu et se confondent pour beaucoup d'huiles. Aussi le procédé est-il inférieur à celui de Maumené.

Les mêmes considérations sont à noter ici, pour l'analyse des huiles, tant qualitative que quantitative – Si on voulait corriger la perte de chaleur produite par le dégagement de gaz, il ne serait pas possible de

De s'adresser à l'huile minérale, on aurait recours à l'huile de noisette ou à l'huile d'arachide.

Mais si ce procédé est d'une utilité secondaire lorsqu'il est employé seul, il nous vient en aide pour quelques cas douteux du procédé Maumené.

En effet, huile de moutarde et huile d'arachide donnent toutes deux par l'essai de Maumené 44°. Par le proto-chlorure de soufre nous avons :

huile de Moutarde — 50° — Coloration verte.

huile d'Arachide — 45° — Coloration non changée.

Il en sera de même dans d'autres cas.

Congélation.

Par abaissement de température, toutes les huiles subissent le phénomène de la congélation, soit en masse dure et compacte, soit en prenant une consistance grumeleuse. Cette considération est un appoint très sérieux pour déterminer un échantillon d'huile, et surtout dans la démonstration de la fraude. Ce point de congélation, facile à prendre à l'aide du thermomètre et d'un mélange réfrigérant est variable, pour une même espèce d'huile, avec la provenance, mais l'écart dû à cette cause n'étant que de un ou deux degrés au plus, il est possible d'en faire abstraction.

La fraude de l'huile d'olive peut être constatée par ce moyen avec toute facilité ; il en est de même pour l'huile d'amande douce. La fraude de l'huile de faîne par les huiles dont les points de congélation sont supérieurs, peut être assurée ; il n'en sera pas de même si l'huile est fraudée par celle de Cameline et oeillette, etc...

Points de congélation évalués en degrés centigrades.

Huile d'Olive	+2 à +6° C	Huile d'Amande douce	— 10° C.	Huile d'Abricot	— 21° à — 22° C
Moutarde	0° C.	Coton	— 12° C.	Noisette	— 20° C.
Navette	— 4° C	Faîne	— 17°5	Lin	— 27°6 C.
Sésame	— 5° C.	Cameline	— 18° C.	Chènevis	— 27°6 C.
Colza	— 6°25 C.	Oeillette	— 18° C.	Noix	— Encore liquide à — 28° C.
Arachide	— 7° C.	Ricin	— 18° C.		

La différence de dilatation des huiles ne peut rendre aucun service comme méthode d'essai, car les coëfficients sont trop rapprochés. Si j'en

parle ici, c'est uniquement pour avoir l'occasion de donner un tableau de corrections de température pour une élévation de temp 1° de façon à permettre plus de précision dans la détermination des densités.

Quand on connait la densité d'un échantillon d'huile à deux températures différentes, soit par exemple $D = 0,928$ à 12° et $D = 0,871$ à 94°, on peut trouver le coëfficient de dilatation moyen, ou mieux la correction à faire pour une élévation de température de 1° en divisant la différence des densités par la différence des températures.

$$\text{Correct.} = \frac{928-871}{94-12} = \frac{57}{82} = 0.695 \text{ pour } 1°$$

Si on a trouvé qu'un échantillon d'huile a une densité de 0.923.7 à 22°, on peut trouver la densité à 15° en multipliant $(22-15) \times 0.695 = 4.96$ et ajoutant 4.96 à 923.7 pour avoir la densité à 15°.

$$D = 15° = 923.7 + 4.96 = 927.66$$

Il est évident que pour des températures au-dessus de 15° il faudrait faire une soustraction au lieu d'une addition.

Si maintenant on connaissait la correction de température, on trouverait le coëfficient de dilatation en divisant la correction par la densité.

Tableau des corrections à faire pour une différence de température de 1°

Huile d'Olive	0,629	Huile de Lin	0,649	Huile d'Oeillette	0,695
Arachide	0,655	Ricin	0,653	Abricot	0,696
Noisette	0,620	Amande douce	0,695	Faîne	0,710
Sésame	0,624	Chènevis	0,826	Noix	0,739
Coton	0,629	Colza	0,687		

Electricité.

Diagomètre de Rousseau.

Cet instrument est fondé sur la propriété qu'ont les huiles grasses, à l'exception de l'huile d'olive, de conduire facilement l'électricité.

Il se compose d'une pile galvanique sèche : un fil communique avec la terre et l'autre plonge dans une capsule métallique qui communique au pivot d'une aiguille aimantée. Un cercle divisé est tracé sur la cloche qui recouvre l'aiguille.

L'huile à essayer se place dans la capsule : l'arc de cercle parcouru par l'aiguille et le temps que cette aiguille met à atteindre sa plus grande déviation indiquent la plus ou moins grande conductibilité de l'huile.

Ainsi, moins l'huile conduit l'électricité, plus la déviation est lente. L'huile d'olive conduit 675 fois moins bien que toute autre huile végétale.

Lumière.

Analyse spectrale.

L'analyse spectrale ne peut servir à révéler la présence de la chlorophylle, et par déduction d'une huile végétale, mais ses indications deviennent moins sensibles suivant que l'huile est plus vieille ou qu'elle a été raffinée avec plus ou moins de soins.

Indices de réfraction.

En 1863, Mr Torchon a étudié l'application des indices de réfraction comme moyen d'analyse qualitative et quantitative (1). Ces chiffres, bien qu'assez rapprochés les uns des autres, peuvent donner des indications de fraude dans le cas où il n'y a pas correspondance entre l'indice indiqué et celui trouvé. Cet essai doit être précédé d'un examen minutieux de quelques propriétés des huiles, qui, préparées d'ancienne date, font varier la densité et l'indice de réfraction. Peu pratique pour des commerçants, ce procédé rendrait quelques services entre les mains d'un analyste habile pour l'analyse quantitative. N'étant pas à la portée de tous, je n'en parlerai pas plus longuement, me réservant d'y revenir au chapitre de l'oléométrie.

Lumière polarisée.

On admettait généralement il y a quelques années et on admet encore en partie aujourd'hui que les huiles végétales n'ont aucune action sur la lumière polarisée, à l'exception toutefois de l'huile de ricin et de l'huile de résine dont les pouvoirs rotatoires sont connus de longue date. Cette opinion fut détruite en 1887 par Mr Bishop (2) qui, d'après plusieurs expériences exécutées sur des huiles authentiques et de diverses provenances, démontre que le plan de polarisation subit une déviation droite ou gauche, qu'il exprime en degrés saccharimétriques, ainsi des huiles différentes.

Mr Bishop se sert du saccharimètre de Laurent et du tube de 20 centimètres, les huiles sont filtrées au préalable et

---

(1) Thèse de Pharmacie - Paris 1863

(2) Journal de Pharmacie et de Chimie - Octobre 1887.

la température du moment de l'expérience est de 13° – 15° C.
Voici les résultats obtenus par l'expérimentateur.

Nature de l'huile et date de l'extraction.	Déviation exprimée en Degrés saccharimétriques.	Date de l'examen.
Huile d'Amande douce	– 0°7	17 Janvier 1884
Arachide (Côte occidentale d'Afrique)	– 0°4	id.
Colza indigène	– 2°1	id.
Colza du Japon, Avril 1884	– 1°6	25 Avril 1884
Lin étranger	– 0°3	17 Janvier 1884
Noix	– 0°3	id.
Oeillette 1883	0°	id.
Olive 1884	+ 0°6	Septembre 1884
Pavot à froid 1883	0°	17 Janvier 1884
Pavot à chaud 1883	0°	id.
Sésame ancien	+ 3°1	id.
Sésame à chaud	+ 7°2	id.
Sésame 1878	+ 4°6	id.
Sésame 1882	+ 3°9	id.
Sésame 1882	+ 9°	id.
Sésame des Indes 1884	+ 7°7	25 Avril 1884

En rapport avec ce travail de Mr. Bishop, Mr. Peters qui s'occupe depuis quelques années de l'action de la lumière polarisée sur les huiles, publia ses résultats, les plus complets qui existent aujourd'hui. Mr. Peters se sert du même appareil mais diminue la valeur de l'angle p en amenant le 0 à + 10°; les mêmes précautions sont prises pour le filtrage, et les huiles sont au besoin décolorées préalablement par le charbon animal lorsqu'elles sont trop foncées; l'expérimentateur prend en même temps le degré saccharimétrique et le degré normal exprimé en : degrés, minutes, secondes.

Voici ces résultats:

	Degrés normaux.	Degrés du Saccharimètre.
Huile d'Arachide		
Moyenne d'un grand nombre d'expériences	– 6'	– 0°5
Une seule expérience a donné	+ 4' 20"	+ 0°3
Une autre expérience a donné	0°	0°
Une expérience a donné une déviation qui peut être considérée comme un maximum	– 27' 20	– 2°1
Huile d'Amande douce		
La moyenne de cinq expériences qui donnèrent peu d'écart a été de	2' 30"	– 0°2
Huile de Colza		
Moyenne d'un grand nombre d'expériences	– 15' 30"	– 1°2
minimum	– 6' 30"	– 0°5
maximum	– 16.50"	– 1°3

		Degrés normaux	Degrés du Saccharimètre
Huile de Chènevis	Moyenne d'expériences	−6'30"	−0°5
Huile de Coton	Moyenne de quatre expériences qui ont donné peu d'écart	−9'	−0°7
Huile de Croton	Minimum	+9°10"	+42°3
	Maximum	+9°20'	+43°0
Huile de Faîne	Inactive	−	−
Huile de Lin	La plupart du temps inactive, quelquefois à déviation gauche,		
	Moyenne	−1'	−0°3
Huile de Noisette	Moyenne	−2'40"	−0°2
Huile de Noix	Inactive	−	−
Huile d'Oeillette	De nombreuses expériences ont donné :		
	Moyenne	−7'30"	−0°6
	Minimum	−1'20"	−0'1
	Maximum	−9'5"	−0°7
Huile d'Olive	Plus de cent expériences de l'année 1881 à l'année 1886 prises à Aix, Nice, Menton, Barry, Port Maurice, ont donné des résultats constants		
Huiles comestibles	Moyenne	+9'50"	+0°75
	Minimum (rare)	+5'10"	+0°4
	Maximum (rare)	+13'	+1°0
	Presque tous les résultats se trouvent entre 8' et 10"		
Huiles destinées à l'industrie et à l'éclairage		+16'50"	+1°3
Huiles à graisser, demi-solides			
	Moyenne de quatre expériences	+22'	+1°7
	Maximum	+26'	+2°0
Huile de Ricin	Moyenne	+8°50	+40°7
Huile de Sésame			
Huiles comestibles	Moyenne	+1°5'	+5°0
	Minimum	+0°44	+3°4
	Maximum	+1°27'	+5°9
Huile d'industrie	Moyenne	+1°57'	+9°

Ayant à ma disposition des huiles authentiques, j'ai répété sur chacune d'elles les expériences précédentes de M. M. Bishop et Peters, je me suis servi du saccharimètre de Laurent avec des tubes de 20, 10 et 2 centimètres suivant que j'avais affaire à des huiles moins ou plus colorées, les déviations indiquées étant proportionnelles aux longueurs des tubes, j'ai ramené dans le tableau ci-dessous ces déviations à celles qui seraient indiquées par le tube de 20 centimètres.

Nature de l'huile.	Degrés saccharimétriques	Nature de l'huile	Degrés saccharimétriques
Huile de Cameline	−2°3	Huile de Noix	0°
Coton	−1°	Abricot	0°
Amande douce	−1°	Olive	+0°5
Colza	−0°8	Curcas purgans (Pignon d'Inde)	+0°9
Faîne	−0°8	Moutarde	+3°
Oeillette	−0°7	Sésame	+5°
Chènevis	−0°5	Navette	+10°
Arachide	−0°3	Ricin	+43°
Noisette	−0°3	Coton	+46°
Lin	0°		

Les huiles végétales agissent sur la lumière polarisée, la déviation est négative ou positive suivant les sortes, et variable pour une même sorte avec les nombreuses causes qui influent sur leurs propriétés physiques et chimiques.

Voilà le résultat général qu'on peut tirer de ces travaux. Quant à l'application, il est évident qu'elle ne peut donner un résultat rigoureux et que l'analyse qualitative peut seule en tirer parti.

Mr. Rémont, dans un travail analytique sur les huiles végétales, signale leur falsification par l'huile de résine dont la déviation est positive et égale en moyenne à 30° saccharimétriques. On concluait d'après lui qu'une huile dexhogyre devait contenir de l'huile de résine. Aujourd'hui, on ne pourra conclure dans ce sens que si la fraude dépasse un certain taux, et à la condition qu'on agisse sur un mélange déterminé dont on connait la moyenne du pouvoir rotatoire de chaque composant du mélange.

Mr. Peters entrevoit la possibilité de découvrir l'origine d'un savon, en mettant en liberté les acides gras, et prenant leur pouvoir rotatoire; ce moyen analytique doit être tout en entier à établir, je ne sais pas que l'auteur ait publié quelque chose à ce sujet.

Tableau des procédés physiques.

Huiles à essayer.	Densités	Viscosité	Solubilité	Chaleur.		Points de Congélation	Correction à faire pour une variation de température de 1° C.	Torchon. Indices de réfraction		Déviation du plan de polarisation.
		Deg. de fluidité à 15° Réaumur	Nombre de grammes solubles dans 1000 alcool absolu.	Maumené.	Proto-chlorure de soufre.	D° C.		à + 16°	à +22°	Degrés saccharimétriques.
Huile d'Abricot	0.918.5	"	43 gr.	46° C.	47° C.	-20° Liq.	0.696	"	"	0°
Amande douce	0.918.3	16.6	39	53°.5	47°	-10°	0.695	1.4721	1.4697	-1°
Arachide	0.917.1	"	66	44°	45°	-7°	0.655	"	1.4695	-0°3
Cameline	0.925.9	13.2	78	56°	57°	-18°	"	"	"	-2°3
Chènevis	0.925.5	9.6	53	98°	52°5	-27°6	0.826	"	1.4741	-0°5
Colza	0.914.2	18.0	20	58°	47°	-6°25	0.687	1.4743	1.4709	-0°8
Coton	0.923.0	"	64	55°	49°	-12°	0.629	"	"	-1°
Faîne	0.920.0	17.5	44	65°	50°	-17°5	0.710	"	"	-0°8
Lin	0.932.5	9.7	70	133°	57°	-27°6	0.649	"	1.4787	0°
Moutarde	0.918.0	15.6	27	44°	50°	0°	"	1.4795	1.4763	+3°
Navette	0.915.1	17.6	15	57°	53°	-4°	"	"	"	+10°
Noisette	0.917.0	"	33	38°	43°	-20°	0.620	"	"	-0°3
Noix	0.926.0	9.7	44	101°	44°	-28° Liq.	0.739	1.4775	1.4751	0°
Oeillette	0.924.0	13.6	47	86°4	57°	-18°	0.695	1.4775	1.4755	-0°7
Olive	0.915.3	21.6	36	42°	52°	+2° à +6°	0.640	"	2.4671	+0°5
Ricin	0.964.5	203.0	très soluble	47°	56°	-18°	0.653	"	1.4775	+43°
Sésame	0.922.5		41	68°	52°5	-5°	0.624	"	1.4703	+5°

Procédés chimiques.

Procédé Poutet (1819)

Ce procédé, le premier en date, imaginé par Mr Poutet, s'appliquait uniquement à la falsification de l'huile d'olive par l'huile d'œillette, très sensible dans ce cas, il mérite néanmoins d'être généralisé.

Le réactif exige une préparation presque immédiate au moment du besoin et doit être préparé de la façon suivante :

6 gr. de mercure

7 gr. 50 d'acide azotique à 38° B.

C'est donc un mélange d'acide azotique en excès d'un peu d'acide hypoazotique, de proto, de deuto nitrate et peut-être de nitrate de mercure.

On emploie : 8 gr. de ce réactif ou 2 gr. de réactif,
96 gr. d'huile ou 24 gr. d'huile.

L'huile est logée dans un flacon à large ouverture de 30 gr., on ferme avec un liège après addition du réactif, et on imprime de 10 en 10 minutes de fortes secousses au flacon et cela pendant 2 heures. On maintient en lieu frais et après un repos de 24 heures - l'élaïdine qui s'est formée apparait sous forme d'une masse de consistance variable. On examine la coloration et la consistance des huiles soumises à cet essai.

Voir tableau ci-dessous.

Poutet.

		(Huile de)
(1) Décoloration presque complète	masse cassante, ferme et sonore	Olive, Noisette
	Consistance de miel grumeleux, coulant à + 18°	Amande douce
(2) Colorations variant du rose chair au jaune orangé, pas de solidification ni d'épaississement, mais dépôt de couleur jaune mélangé		Abricot, Sésame, Lin, Colza, Moutarde, Navette, Cameline, Noix, Ricin, Oeillette, Chènevis
(3) Coloration jaune orangé	Consistance d'axonge	Arachide, Coton
(4) Coloration rose chair, mélangée d'oranger, précipité presque immédiat de grumeaux occupant après 24 heures la moitié du volume total		Faîne

Ce procédé qui ne nous permet pas de distinguer entre elles les huiles du groupe (2), nous permet d'assurer que les huiles du 1er groupe sont ou non adultérées par celles du second ; cette certitude est moins grande pour l'adultération par les huiles d'arachide et de coton, et bien qu'on ne puisse exprimer le résultat en chiffres, ce procédé peut rendre des

services à l'analyse quantitative, soit qu'on cherche les fraudes d'une huile suspecte, soit qu'on veuille déterminer une huile douteuse, loin d'être complet, c'est le premier pas d'une clef dichotomique.

En 1882, Mr. Boudet reprend le réactif de Poutet, le transforme en acide hypoazotique dissous dans de l'acide azotique à 35°B.

Acide hypoazotique 10

Acide azotique 30

Il emploie 0 gr. 06 de ce réactif avec 5 gr. d'huile d'olive et obtient une solidification en 1 heure 1/4. Il remarque qu'il y a un retard de 40' avec 1/100 d'huile d'œillette et de 90' avec 1/20. Partant de là, il base son procédé sur la détermination du temps de solidification de l'huile, produite ici comme dans le procédé de Mr. Poutet, par l'action de l'acide nitreux sur l'oléine et l'acide oléique, pour former des corps isomériques, élaïdine de Poutet, d'un point de fusion plus élevé.

M.M. Soubeiran et Blondeau qui ont repris ces expériences, concluent en disant : que la durée de solidification n'est pas identique avec les huiles d'une même plante provenant de régions différentes et que, souvent, les huiles impures se prennent en masse avant les huiles pures, fait que Mr. Boudet n'avait pas entrevu, puisqu'il pensait que la présence d'une quantité constante d'huile étrangère retardait d'une manière constante la solidification de l'huile. Cet essai, quoiqu'en dise Mr. Pr. Chatin, n'a aucune valeur exacte. Restent maintenant les colorations produites, lesquelles colorations j'ai examinées avec soin, et qui ne m'ont donné que des résultats moins certains que par le procédé Poutet. Il est donc inutile d'insister plus longuement sur les résultats de Mr. Boudet, et ceci étant dit, je passerai plus rapidement encore sur le procédé Fauré 1839 qui n'est qu'une modification du précédent, et n'a pas plus de valeur. il consiste dans l'emploi de 3 % d'acide pour la même quantité d'huile, c'est-à-dire un peu plus du double de la quantité indiquée par Mr. Boudet.

Dans la même année 1839, Mr. Fauré propose le procédé dit à l'ammoniaque.

1 p. pour 10 p. d'huile ~~d'olive~~

Il examine la coloration et la consistance du mélange. J'ai répété ses expériences ; j'ai obtenu pour les huiles qu'il a étudiées les mêmes

résultats, mais pour toute la série, rien de saillant, ni comme coloration, ni comme consistance. Les huiles deviennent épaisses unies, ou épaisses plus ou moins unies, plus ou moins grenues, états bien difficiles à décrire exactement, et par suite impossibilité d'assurer s'il y a mélange.

Procédé Diésel.

Mr. Diésel, le premier, a employé l'acide nitrique du commerce seul et concentré comme réactif des huiles de navette, d'olive et d'œillette.

J'ai appliqué ce réactif aux huiles à étudier dans la proportion de 5 p. d'huile pour une partie d'acide. On examine la coloration au moment de l'agitation, puis après cinq minutes environ et après douze heures.

Voici le tableau donnant le résultat :

Diésel.

			Huile de
(1) Le mélange devient blanc	— orangé 5 m. — jaune orangé 12 h.		Abricot
			Noisette
	— citron faible 5 m. — citron faible 12 h.		Amande douce
			Arachide
(2) Vert ou vert clair-mélange de jaune	5 m. Jaune citron —	12 h. jaune doré	Olive
		12 h. brun jaunâtre	Sésame
	5 m. Brunit - 12 h.	Brun orangé	Chènevis
		Brun chocolat	Lin
		Orangé	Colza
(3) Couleur vermillonnée du rose chair à l'orangé.	5 minutes - 12 heures -	La couleur change peu ou se mélange de jaune	Cameline
			Faîne
			Navette
			Ricin
	5 minutes — même couleur — 12 h. jaune clair		Noix
(4) Coloration chamois.	— qui devient 12 h. rouge orangé		Moutarde
(5) Pas de changement sensible de coloration	12 h. — Brunit		Coton
	12 h. — Jaunit		Oeillette

Ce tableau, considéré isolément, a son importance et peut rendre des réels services à l'analyse qualitative d'une huile inconnue, il peut indiquer la prédominance d'une huile dans un mélange, et dans le cas d'une huile connue, peut servir à déceler avec certaine précision les fraudes commercialement possibles.

Procédé Barbot, 1846.

Le réactif n'est autre chose que de l'acide azotique saturé de bioxyde d'azote, qu'on prépare en faisant barbotter du bioxyde d'azote dans de l'acide nitrique commercial jusqu'à ce qu'il ait atteint une

couleur vert foncé.

Le réactif dégage à l'air d'abondantes vapeurs nitreuses; on emploie 2 gr. pour 20 gr. d'huile contenus dans un verre à pied ou mieux dans un flacon à large ouverture qui permet d'agiter fortement le mélange pendant deux minutes environ. On examine: 1° La coloration après le mélange; 2° La coloration après 12 heures; 3° La solidification.

Quelques auteurs proposent de noter le temps nécessaire à la solidification. J'ai remarqué au cours de ces expériences que les indications données par ce troisième facteur sont sans intérêt appréciable.

Le tableau suivant donne les résultats obtenus qui ont leur valeur dans l'analyse qualitative bien qu'ils indiquent peu au groupe (5), mais néanmoins ils permettent de fixer l'acheteur sur les fraudes. C'est pour les huiles d'olive et d'amande douce qu'on en peut tirer le meilleur parti.

Barbot.

(1) Teinte blanc jaunâtre ou citron faible	12 h. Bleuâtre – Huile de fabrique Citron faible – Huile fine	Solidification complète	Olive (Huile de)
	12 h. ———	Consistance d'axonge	Amande douce
(2) Vert clair ou verdâtre	12 h. Brunit	c. ———	Chènevis
	Devient blanc jaunâtre	Solidification	Noisette
(3) Jaune citron vif	Brunit	c. ———	Lin
(4) Chamois pâle mélangé de jaune	12 h. Citron	Consistance de miel coulant à 18°	Moutarde
		Axonge	Navette
	12 h. ———	c. ———	Oeillette
(5) Teintes vermillonnées du rose chair à l'orangé	12 h. ———	c. ———	Abricot, Ricin, Coton
	12 h. ———	Consist. de miel coulant à 18°	Arachide
	Teintes jaunes mélangées	c. ———	Noix
		c. ———	Faîne
		c. ———	Cameline
	Jaune citron	Consistance de miel	Sésame
			Colza

N.B. Les traits indiquent que la coloration ne change pas après le temps indiqué et qu'il n'y a pas de solidification.

J'ai pris d'une manière générale 12 h. pour une seconde lecture des colorations – mais elles peuvent être stables au bout d'un temps bien plus court, de même que les huiles peuvent se solidifier en moins de temps.

Procédé Heydenreich, 1848.

En 1848, Mr. Heydenreich, pharmacien à Strasbourg, examina l'action de l'acide sulfurique sur les huiles – 1 goutte d'acide sulfurique concentré sur 10 à 15 gouttes d'huile; mais il reconnait qu'une foule de choses, tel que le mode de préparation, l'épuration par les moyens indiqués, la provenance, etc. – empêchent le procédé de donner des réactions bien

tranchés pour chaque huile. En s'appliquant au choix que j'ai fait, il m'a permis de grouper les huiles, et si, employé seul dans l'analyse ou dans la recherche de la fraude il est incomplet, du moins il peut compléter les autres procédés. La méthode que j'ai suivie dans son emploi et la meilleure je crois, est la suivante :

L'huile est déposée sur une soucoupe, on laisse tomber la goutte d'acide, pour l'huile de Moutarde, on peut constater une auréole bien distincte des autres, mais seule à noter ; pour toutes les autres huiles, on pose l'agitateur à l'endroit où la goutte est tombée et on agite, il apparaît en stries une coloration qu'on note au début, puis dans les cinq minutes qui suivent.

Voir le tableau suivant :

Heydenreich.

Jaune citron qui devient verdâtre et ensuite vert brunâtre		Olive, Oeillette, Amande douce, Arachide, Noisette et Ricin.
Stries ou coloration rouge orangé vif ou rouge brun	Coloration de goudron végétal	Colza, Navette, Sésame, Lin
	Brun noirâtre	Abricot, Faîne
	Le mélange devient plus brun	Cameline
Jaune avec stries brunes ou coloration brun jaune	Brun	Noix
	Brun noirâtre sâle	Coton
Vert émeraude faible	qui devient goudron végétal	Chènevis
Auréole bleuâtre	Coloration noirâtre sâle	Moutarde
~~Raie~~	~~Se colore immédiatement en beau violet, puis en pourpre, rouge brun et devient brun.~~	
~~Morue~~	~~Réactions moins belles, mais de même ordre.~~	

Procédé Penot.

Mr. Penot a imaginé de saturer l'acide sulfurique par du bichrômate de potasse, et d'employer ce réactif de la même manière que le précédent, mais comme lui, il ne permet pas, pour les mêmes raisons, de donner des caractères particuliers bien nets.

J'ai conclu avec ce procédé à une division en colorations approchées, qui peut avoir son utilité comme complément d'un procédé donnant plus de détails ou pour servir à une clef dichotomique.

Penot.

Il se forme une tache vert foncé qui se place à la partie inférieure de l'huile et en suspension de l'huile des stries brun jaune vif	Noisette, Noix, Amande douce (Huile de) Olive, Faine, Oeillette Arachide, Moutarde
Il se forme une magnifique auréole vieux bleu	Navette
Brun noir (placées par dégradations de teintes)	1 Lin – 2 Chènevis 3 Colza – 4 Sésame
Brun mélangé de terre de Sienne	Abricot, Cameline, Coton.

Procédé Behrens.

Mr. Behrens, pharmacien à Ste Croix (Vaud), Suisse, essaye sur les huiles le mélange à parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique du commerce. Il emploie 10 gr. d'huile à essayer, 10 gr. de mélange acide et examine les colorations. Je me suis servi pour ce procédé d'un flacon de 30 gr. à large ouverture qui permet une vigoureuse agitation, en même temps qu'il est plus facile d'examiner les colorations par transparence qu'on est obligé de décrire rapidement car le mélange brunit de plus en plus dans l'espace de deux à trois minutes. Ce procédé, bien que nécessitant encore des groupements, est bon à employer, il est surtout remarquable pour l'huile de sésame qui peut être décelée dans une autre huile même en faibles proportions.

Voir le tableau

Behrens.

Teintes vertes ou verdâtres	Vert foncé vif qui brunit de plus en plus	Sésame (Huile de)
	Passe au chocolat plus ou moins violacé qui s'empourpre en brunissant	Colza, Navette, Moutarde
Jaune clair	devient fauve, chamois et brunit	Olive, abricot
Teinte chocolat	Chocolat franc	Lin
	Brun chocolat mélangé de rouge par transparence	Chènevis
	Violacé, puis chocolat id	Cameline
Teintes vieux rose ou fleur de pêcher	Change peu	Ricin
	Teinte devient chocolatée et brunit	Oeillette
	Teinte brunit	Amande
Teintes vermillonnées	Vermillon faible - Chocolat	Noix
	Vermillon, vermillon vif - Devient rouge brun	Faîne, Noisette
Teintes brunes immédiates	Rouge brun	Coton
	Brun mélangé de terre de Sienne	Arachide.

Procédé Roth.

Mr. Roth indique un autre procédé : il mélange p. e. d'huile et d'acide sulfurique concentré, agite et projette le mélange dans de l'eau, le savon acide gagne le fond ; on observe les colorations réellement peu diverses qui nécessitent une certaine habitude ; ce procédé, comme les autres, je l'ai expérimenté et n'ai rien trouvé de bien saillant ; le groupement des huiles se ferait comme précédemment, je n'insiste donc pas sur ce sujet.

Procédé Calvert.

En 1854, Mr. Crace Calvert, de Manchester, pour apprécier le

degré de pureté de certaines huiles employées dans l'industrie, et reconnaître autant que possible les falsifications dont elles peuvent être l'objet, a fait une étude et donné un tableau de réactions de divers acides à des densités différentes et de la soude caustique.

Il emploie : L'acide sulfurique D = 1.475
id. D = 1.530
id. D = 1.635
L'acide nitrique D = 1.180
id. D = 1.220
id. D = 1.330
L'acide phosphorique sirupeux
Solution de soude caustique D = 1.340

Le mélange d'acides nitrique D = 1.33 et sulfurique D = 184.5 à volumes égaux.

L'eau régale : Acide chlorhydrique 25 V
Acide nitrique 1 V

Tous ces essais sont faits à froid en mélangeant 1 volume du réactif et 5 d'huile et notant la coloration.

Puis il fait agir l'acide nitrique et successivement la soude, il en déduit un caractère de consistance.

L'eau régale et la soude - déduit de même une consistance.

Avec ce nombre de réactifs, Mr Calvert dresse un tableau qui permet de reconnaître, dit-il, une huile pure et de découvrir les fraudes.

J'ai expérimenté le procédé en entier, mais je ne conclus pas avec Mr Calvert. L'action de la soude seule ne nous apprend pas grand chose. Quant aux actions des acides sulfurique et nitrique dilués, elles peuvent se rapporter à deux :

1° Acide sulfurique D = 1.530, qui donne des colorations :

Huile d'Olive	coloration vert pâle	Huile de Pavot	coloration Blanc ou peu de changement de coloration	Huile de Noix	coloration gris
Noisette	id.	Ricin		Cameline	
Sésame	id.	Amande douce		Colza	
Lin	vert sale	Abricot		Faine	
Chènevis	vert très franc	Arachide			
Navette	vert intense	Coton			
Moutarde	id.				

2° Acide nitrique D = 1.33, dont nous connaissons les résultats, procédé Diésel.

Le mélange des acides a été expérimenté par Mr Behrens, le résultat nous est aussi connu.

l'eau régale donne très peu de chose, et l'action de la soude caustiques, après l'action de l'acide donne des résultats d'une modeste valeur.

Procédé Cailletet.

En 1859, Mr Cailletet, lauréat de la Société industrielle de Mulhouse, pharmacien à Charleville, présente un travail long et minutieux dans lequel il expose quatre procédés basés sur des colorations assez caractéristiques pour rechercher la pureté des huiles. Mr Cailletet ne trouve pas un réactif nouveau, mais il combine ceux déjà employés, fait usage des différences de densité et utilise l'action de la chaleur. Comme on va le voir dans l'exposé qui suit, sa méthode n'est pas assez générale, ses réactions de coloration sont trop rapprochées, la température ambiante, le temps de solidification, sont des facteurs trop difficiles à exprimer avec précision.

Il faut des procédés qui permettent de passer sur beaucoup de ces conditions et qui puissent être mis plus sûrement entre les mains de tous. En un mot, le travail de Mr Cailletet est trop minutieux.

1er Procédé. – Action sur les huiles pendant 30" d'un mélange d'acide sulfurique chaud D = 1.80 à 1.84 ou (65° à 66° B.) et d'acide azotique concentré D = 1.35 à 1.40 ou (35° à 40° B.) – Observer les colorations sur l'huile et l'acide.

Précautions à prendre : la quantité d'acide doit varier avec la température à laquelle on opère, à +7° +9° on emploie 7c.c³ d'acide sulfurique, de +10° à +14°, il faut 6c.c³ d'acide ; de +15° à +19°, 5c.c³, de +20° à +24°, 4c.c³. – Dans un tube à essai, on met 5c.c³ d'acide sulfurique concentré, 3c.c³ d'eau, on agite ; sur ce mélange chaud on verse 4c.c³ d'huile, puis 3c.c³ d'acide azotique, on agite pendant 30", on plonge alors le tube dans l'eau froide pendant 5 minutes, on le retire, on laisse reposer 15' et on examine les colorations.

2e Procédé – Action de l'acide hypoazotique dissous dans l'acide azotique – Examen des colorations.

Particularité ; Opérer à +10° et +12° pour les huiles d'olive, d'arachide et de sésame, à +16° +20° pour l'huile de colza. En été, refroidir l'huile et le réactif.

Réactif – 3 gr. 40 de mercure – 34 à 35 gr. d'acide azotique du commerce D = 1.40, coloration vert foncé – l'employer une demi-heure après sa préparation à la dose de 3c.c³ pour 4c.c³ d'huile ;

on agite le mélange pendant 5 secondes. L'opération se fait dans un petit flacon de 15 c.c.^{3}, si la liqueur d'essai est ancienne, la coloration n'est pas assez apparente; pour la faire ressortir on peut ajouter 1 à 2 c.c.^{3} de la liqueur; dans ce cas il faut mettre le flacon dans de l'eau froide pendant 30" sans l'essuyer en l'en retirant; mais il ne faut jamais colorer trop fortement, et surtout l'huile d'olive, parceque la couleur bleu verts de gris empêcherait de voir la coloration de l'huile.

3e Procédé. – Action de l'acide hypoazotique pendant 5 minutes à la chaleur de l'eau bouillante – noter le temps nécessaire à la solidification.

L'huile doit être filtrée, privée de toute trace d'humidité et refroidie si la température ambiante est de plus de 15° C.

Dans un tube à essai on introduit 20 gr. d'huile, on fait tomber 10 gouttes d'acide sulfurique de D = 1.84, on mélange; on ajoute 10 gouttes d'acide azotique D = 1.40, on mélange pendant une minute. On porte le tube à l'ébullition qui durera 5 minutes, puis on le plonge dans de l'eau froide.

Ce mélange des deux acides produit de l'acide hypoazotique, car l'huile ne se solidifie pas par l'acide azotique seul: l'acide sulfurique s'empare de l'eau de l'acide azotique qui alors se décompose en oxygène et acide hypoazotique. Le temps demandé pour la solidification est variable avec de l'huile d'olive pure. L'huile de sésame demande 50 gouttes d'acide sulfurique et 20 gouttes d'acide azotique pour se solidifier. L'huile d'arachide demande 15 gouttes d'acide sulfurique et 40 gouttes d'acide azotique. L'huile de colza est encore pâteuse après 24 heures avec dépôt de matière noire si elle n'a pas été épuisée.

4e Procédé. – Action du bioxyde d'azote.

Dans un petit verre à pied d'une contenance de 30 gr. on place quelques grammes de mercure, 12 c.c.^{3} d'acide azotique D = 1.40 & 4 c.c.^{3} d'huile. Le mercure en se dissolvant donne du bioxyde d'azote qui fait mousser l'huile et la colore.

On considère la coloration de la mousse et celle de l'huile qui est réunie sous la mousse.

L'opération doit être faite à une température supérieure à + 12° pour que le mercure ne se recouvre pas d'azotate.

Les réactions vraiment caractéristiques données par ces procédés sont consignées dans le tableau suivant :

Noms des huiles.	1er. Procédé.				2e. Procédé.	4e. Procédé.	
	7 c.c³ d'acide sulfurique	6 c.c³ d'acide sulfurique	5 c.c³ d'acide sulfurique	4 c.c³ d'acide sulfurique	Colorations.	Mousse.	Huile
Arachide		Infusion café pour l'huile L'acide n'est pas coloré				Citron et Orange	jaune orange
Colza	Brun rouge	(Huile rouge groseille) (acide incolore)			Bistre puis minium solidification jaune citron	mousse volumineuse orangée	Rouge orange
Lin						mousse volumineuse orangé foncé	Toute l'huile est en mousse
Oeillette						Orangé foncé	id
Olive	maroquin foncé	maroquin pâle	paille	paille	Bleu vert de gris solidification	mousse s'affaisse	Citron
Sésame	Huile rouge brun acide rouge orangé	Huile rouge brun acide rouge orange	Huile orangé foncé acide Safran	Huile orangé acide Safran	Rouge brique Solution orangée	Orangé	Orangé

Procédé Château.

En 1861, la société industrielle de Mulhouse couronna le travail de Mr. Château sur une méthode toute nouvelle d'analyse des huiles.

Par ce procédé, l'auteur en employant successivement : 1°. le bisulfure de calcium ; 2°. le chlorure de zinc ; 3°. le bi-chlorure d'étain fumant ; 4°. l'acide sulfurique ; 5°. l'acide phosphorique sirupeux ; 6°. le pernitrate de mercure ; 7°. la potasse, arrive à constituer un tableau synoptique qu'on peut trouver dans le dictionnaire des falsifications de M.M. Chevalier et Baudrimont avec la méthode à suivre pour l'usage de ce tableau qui est aussi complet que possible, au point de vue où nous, nous plaçons cet ouvrage se trouvant entre les mains de tous les praticiens il serait superflu de rapporter ici ce qui est relatif au procédé Château.

Nous ajouterons seulement quelques observations.

Il est nécessaire de commencer l'analyse par le bisulfure de calcium afin d'établir nettement deux grands groupes. les autres réactifs peuvent être employés indifféremment, mais il est toujours préférable de commencer par les réactifs qui ne donnent qu'une réaction, de continuer par ceux qui en donnent plusieurs, et de finir par ceux qui en donnent le plus grand nombre.

Mr. Renard, utilisant le procédé en question, imagina pour la recherche de l'huile de résine, qui n'est pas mentionnée par Mr. Château, de se servir du chlorure stannique anhydre.

On ajoute une goutte de ce chlorure à 10 ou 12 gouttes d'huile de résine, et, agitant ce mélange, on produit une magnifique coloration pourpre.

L'essai est excellent et utile, mais on n'aura pas toujours du chlorure stannique anhydre à sa disposition et sa préparation est longue. On peut le remplacer par le bromure stannique, préparé en agitant dans un séparateur, du brôme avec de l'acide sulfurique concentré pour enlever l'eau et laissant tomber le brôme goutte à goutte sur de la grenaille d'étain contenue dans un flacon bien refroidi. L'un ou l'autre de ces deux réactifs donne de bons résultats.

Le procédé de Mr Château permettra de résoudre les questions d'analyse qualitative qui pourront se présenter, on arrive néanmoins à des cas douteux, surtout quand il y a mélange de plusieurs huiles; on devra avoir recours quelquefois à des réactions particulières quand, éliminant le plus grand nombre, on arrivera à n'avoir plus qu'un cercle de 2 ou 3 sortes à considérer. Jusqu'en 1861, c'est ce travail qui est évidemment le meilleur.

En 1871, Mr Clarke G. S. examine l'action de l'acide sulfurique sur les huiles en se servant d'un verre grossissant; il a pu faire connaître par ce moyen les plus petits détails des diverses réactions avec les différentes huiles. Il laisse tomber une goutte d'acide dans 25 gouttes d'huile, il considère la croûte qui se trouve à la surface - puis la manière dont se forment les stries, la couleur de ces stries et des pinceaux perceptibles à la loupe qu'elles envoient dans toutes les directions, etc.....

Mr Velz Isidore prend une solution de perchlorure d'antimoine de D = 1.345, il agite 2 à 3 c.c. d'huile avec quelques gouttes de réactif dans un tube d'essai; le résultat se traduit par une élévation de température, un épaississement, une coloration. On note une température approximative, on compare l'épaississement et on détermine la coloration.

Mr Prunier propose :

2 gr. 50 d'acide azotique,
2 gr. de mercure,
54 gr. d'huile.

On agite, après disparition du mercure, pendant deux heures; ce réactif est analogue par sa composition à ceux de Poutet, Boudet, Barbot, Massie, qui agissent par l'acide hypoazotique et par l'acide nitreux, il donne des colorations déjà signalées et des solidifications signalées aussi.

En résumé, ces trois procédés sont d'une importance, on le voit, tout-à-fait secondaire, et ne nous donnent pas d'éléments certains pour l'analyse.

Les procédés de M.M. Sacc, 1869 & Gloessner, 1873, se résument en des tableaux dans lesquels ils arrivent à déterminer une dizaine d'huiles usitées, au moyen de réactifs chimiques ou de propriétés physiques connues.

Mr. Sacc utilise :

1° Couleur;

2° Odeur après action de l'acide sulfurique qu'il indique fade ou âcre;

3° Acide azotique à froid. Volumes égaux d'huile et d'acide, qui employé en plus grande quantité que dans le procédé Diésel, donne les mêmes réactions;

4° L'acide sulfurique à 66° ou D = 1.84;

5° L'acide acétique D = 1,0562, action de peu de valeur d'après les expériences faites dans le procédé Valenta;

6° La soude caustique, solution de D = 1.34, nous trouvons ces réactions dans le procédé Calvert;

7° L'alcool, employé dans détermination exacte du pouvoir dissolvant;

8° L'ammoniaque dont nous avons vu les douteux résultats avec le procédé Fauré;

9° L'azotate d'argent qui vient ici comme réactif particulier à certaines huiles, il sera fait mention plus tard;

10° La noix de Galles au 1/10, réactif nouveau qui émulsionne les huiles de : Colza, Coton, Sésame, solidifia l'huile de Lin (masse jaune-trouble), l'huile d'Oeillette et l'huile d'Arachide, cette dernière avec teinte jaune;

11° Le trichlorure d'or, (voir procédé spécial au trichlorure d'or).

Mr. Gloessner emploie :

1° La coloration produite à la surface de séparation de deux couches d'acide azotique et d'huile placés dans un tube d'essai;

2° Le procédé Heydenreich avec 20 gouttes d'acide et 15 gouttes d'huile;

3° La réaction de l'élaïdine d'après Poutet;

4° L'action de l'alcool, avec la notation du pouvoir dissolvant pour 5 huiles seulement;

5° L'ébullition avec eau et litharge de façon à former un emplâtre qui est solide, visqueux ou visqueux durcissant par abaissement de température;

6° La densité;

7° Le point de fusion.

L'un et l'autre de ces tableaux ont une certaine valeur pour l'analyse qualitative, mais sont incomplets; on y voit figurer des réactifs tels que

l'ammoniaque, l'acide acétique, des propriétés physiques peu déterminées ou douteuses, auxquels réactifs et propriétés nous avons trouvé peu d'avantages; d'autres sont particuliers à certaines huiles et nous les étudierons au chapitre Monographie.

Réactif Hauchecorne. 1870.

Ce réactif se compose de 3 parties d'acide nitrique pur à 40° étendu de 1 partie d'eau distillée.

On emploie 3 volumes d'huile qu'on verse dans un tube d'essai et 1 volume du liquide - fermant avec le pouce, on agite vivement puis on chauffe à l'ébullition. Ce réactif est très bon comme on va le voir pour séparer les huiles à caractériser en deux groupes, ou pour retrouver une petite quantité d'huile de Coton dans de l'huile d'olive, de noisette ou d'amande douce ou une quantité de 10 à 20% d'autres fraudes dans ces huiles.

Huiles restant incolores ou très peu colorées.	Les huiles prennent une couleur vermillon plus ou moins vif.	
Huile de Noisette	Huile de Coton (rouge très vif. brunit rapidement)	Huile de Cameline vermillon
Olive	Faine rougit à froid	Abricot id.
Amande douce	Navette vermillon	Colza
Arachide	Lin id.	Moutarde
Oeillette	Noix id.	Chènevis
Cette dernière tient lieu de passage à la série suivante.	Ricin	Sésame

Procédé Massie 1870.

Le travail de Mr. Massie est très étendu et basé principalement sur des réactions de coloration. Il n'est pas possible de reprendre et rapporter ici les quantités d'expériences qu'a dû faire l'auteur du procédé pour établir les colorations que prennent les mélanges d'huiles commerciales fraudées à 5, 10, 15, 20, 25 %. Les tableaux donnés par lui se trouvent entre les mains de tous les praticiens, et un tableau général avec densités, points de congélation se trouve consigné dans l'ouvrage de M.M. Chevallier et Baudrimont, Dictionnaire des falsifications des denrées alimentaires, 6e Edition, pages 636 et 637.

Pour reconnaître la valeur de ce procédé, le plus sûr et le plus complet de ce genre, je me suis borné à appliquer aux huiles dont il est question les deux réactifs suivants et à consigner les résultats dans un tableau synoptique. Ces résultats sont en complet rapport avec

ceux indiqués par Mr. Massie. Il n'en est pas moins vrai que ce tableau, dans une recherche qualitative, ne doit pas être considéré seul; pour être certain d'un résultat il faut recourir à d'autres données.

L'analyse qualitative ne trouvera pas ici, plus qu'ailleurs, un critérium basé sur des colorations rapprochées.

1er. Réactif — Acide azotique à 40 à 42° Baumé 5 gr.
Huile à essayer 10 gr.

Agiter avec une baguette de verre pendant 2 minutes, après repos pour séparer l'huile de l'acide — Noter la coloration de l'huile et celle de l'acide.

2e. Réactif — Acide azotique 10 c.c³
Huile 10 c.c³

Agitation de 2 minutes, puis addition de 1 gr. de mercure; agiter après la dissolution du mercure et laisser reposer, noter la coloration.

Massie.

1re Opération			2e opération	(Huile de)
L'huile surnageant la couche d'acide azotique n'est pas colorée. L'acide n'est pas coloré			Couleur blanche	Amande douce amande amère noisette
L'huile surnageant la couche d'acide azotique est colorée	Blanc jaunâtre ou verdâtre foncé. La coloration est plus sensible avec les huiles de 3e extraction. Acide quelquefois très légèrement jaunâtre sâle		2e Vert clair plus ou moins, mélangé de jaune paille	Olive
	Abricot clair légèrement rougeâtre. Pas de coloration de l'acide		2e op. Rouge abricot	Arachide
			Rouge vif	Pavot
	Jaune	Acide non coloré	2e op. Jaune clair	Ricin
	jaune orange	Acide vert puis safran	Rouge	Sésame
	Rouge cerise ou rouge orangé. Pas de coloration de l'acide.	Rouge cerise	2e op. Rouge groseille	Abricot
		Rouge cerise	Jaune légèrement orangé	Noix
		Rouge cerise	Jaune rougeâtre	Cameline
		Rouge cerise	Rouge	Faîne
		Rouge cerise	Rouge orangé	Lin
		Rouge orangé	Jaune rougeâtre	Navette
		Rouge orangé brun		Colza
	Jaune marron plus ou moins foncé.	Pas de coloration de l'acide	Jaune rougeâtre	Moutarde
		Pas de coloration ou coloration brune suivant qu'elle est plus ou moins épurée	Rouge orangé	Coton
	brun rougeâtre brun verdâtre	Coloration rose de l'acide ou verte suivant que l'huile est moins nouvelle ou vieille	Brun rougeâtre	Chènevis

Procédé Renard pour la recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'olive, présenté à l'académie des sciences le 4 Décembre 1871 - Exposé du procédé et résultats.

On saponifie 10 gr. de l'huile à essayer, on décompose le savon obtenu par de l'acide chlorhydrique, et l'on dissout dans 50 c.c³ d'alcool à 90° les acides gras provenant de cette décomposition. On les précipite de leur dissolution par de l'acétate de plomb, on laisse refroidir, on filtre et on épuise le résidu par de l'éther à 66°, qui dissout tout l'oléate de plomb. Il ne reste plus alors dans le résidu qu'un mélange de margarate, de palmitate et d'arachidate de plomb. On le décompose à chaud par de l'acide chlorhydrique étendu, on sépare par décantation les acides gras fondus de la liqueur acide bouillante renfermant du chlorure de plomb en dissolution. On laisse refroidir et l'on dissout le gâteau d'acides gras ainsi obtenu dans 50 c.c³ d'alcool pur à 90°. Une goutte d'acide chlorhydrique fait disparaître le léger trouble qui subsiste dans la liqueur, on abandonne celle-ci au refroidissement. Si l'huile d'olive soumise à l'analyse contient de l'huile d'arachide, on voit bientôt se former d'abondants cristaux d'acide arachidique dont on n'a plus qu'à déterminer le poids. A cet effet, on filtre la liqueur, on lave le précipité avec 10 ou 20 c.c³ d'alcool à 90°, de manière à enlever la presque totalité des acides margarique et palmitique, et l'on achève le lavage avec de l'alcool à 70° dans lequel l'acide arachidique est complètement insoluble. Le lavage terminé, on verse sur le filtre de l'alcool absolu bouillant, on reçoit le liquide filtré dans une capsule tarée, on fait évaporer à sec et l'on en détermine le poids. On n'a plus alors pour avoir l'acide arachidique total qu'à ajouter au poids trouvé la proportion d'acide retenu en dissolution par les 60 ou 70 c.c³ d'alcool à 90° employés, ce qui est facile à déterminer, sachant que :

100 parties d'alcool à 90° Centésimaux + 20° dissolvent 0,045 d'acide arachidique
100 ——— id. ——— id — + 15° ——— 0.022 ——— id ———

Pour s'assurer maintenant que l'acide obtenu est bien de l'acide arachidique provenant d'un mélange d'huile d'olive et d'arachide, on trouve pour point de fusion 70 ou 71°, nombres un peu plus faibles que ceux de l'acide arachidique pur (75 degrés) (Goëssman 75 degrés), parceque le corps sur lequel on opère n'est pas dans un état de pureté absolue

Il n'y a donc plus alors qu'à déterminer, par le calcul, la proportion d'huile d'arachide correspondante à l'acide arachidique.

Or voici les proportions d'acide arachidique que Mr. Renard a trouvé en moyenne dans les différentes huiles d'arachide du commerce :

Huile d'arachide provenant d'arachides décortiquées.		Huile d'arachide provenant d'arachides pressées avec leur coque.
Pression à froid Huile à manger 4.51 p. 100 Soit 1/22 du poids de l'huile	Pression à 40 ou 45 degrés Huile à fabrique 4.98 p. 100 Soit 1/20 du poids de l'huile	Pression à 45 ou 50 degrés Huile à fabrique 4.91 p. 100 Soit 1/20 du poids de l'huile.

En multipliant donc par l'un ou l'autre de ces coëfficients, 20 ou 22, suivant l'huile sur laquelle on opère, le poids trouvé d'acide arachidique, on aura la proportion correspondante d'huile d'arachide.

Voici un exemple pouvant indiquer la précision avec laquelle on peut arriver à doser ainsi l'huile d'arachide dans un mélange avec l'huile d'olive :

On a pris 10 grammes d'huile contenant pour 100 { 11.0 d'huile d'arachide de 1re qualité
89.0 d'huile d'olive surfine.

Poids des acides gras solubles obtenus après la décomposition des sels de plomb par l'acide chlorhydrique = 0 gr. 9.

On les dissout dans	50 c.c³ d'alcool à 90°
On refroidit à + 20°; on filtre et lave avec	10 — id.
Alcool total employé	60

Poids de l'acide arachidique trouvé	0 gr. 026
A ajouter pour solubilité dans 60 c.c³ alcool à 90 + 20°	0. 027
Acide arachidique total	0. 053

0.053 × 22 = 1.166 d'huile d'arachide pour 100 grammes

Soit	11.66 pour 100
On a employé	11.00
Erreur en plus	0.66

Quant à la sensibilité de ce procédé, on peut arriver facilement à reconnaître et même à doser l'huile d'arachide dans un mélange n'en renfermant que 4 pour 100; avec des quantités plus faibles, la quantité d'acide arachidique correspondante restant dans ce cas en dissolution, on ne peut arriver directement à en reconnaître la présence (1).

(1) Journal de Pharmacie, Année 1872, Tome 15-16, page 48.

Procédé Souchère pour la recherche de l'huile d'arachide dans l'huile d'Olive.

Traiter l'huile par dissolution alcoolique de potasse caustique. Le savon est séparé le mieux possible. On chauffe pour volatiliser l'alcool, puis on le reprend par la quantité d'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer la potasse. Le corps gras surnageant qui n'est autre chose que l'acide arachidique, est recueilli et dissous dans l'alcool bouillant. Cette dissolution refroidie laisse précipiter l'acide arachidique facilement reconnaissable sous la forme d'un dépôt blanc nacré qu'il affecte.

Ce procédé indiqué en 1881 a moins de valeur que le précédent dont il est un abrégé; il ne peut servir qu'à l'analyse qualitative.

Procédé Livache 1883.

Mr. Livache présente à l'académie des sciences le 22 Janvier 1883 un mémoire : De l'action de certains métaux sur les huiles - dans lequel il est démontré que les métaux exercent une influence notable sur l'oxydation des huiles. A la lame de plomb qui avait servi à Mr. Chevreul pour étudier cette action il substitue du plomb précipité et étudie principalement l'action du Plomb, du Cuivre et de l'Etain.

Le plomb est précipité d'une solution saline au moyen d'une lame de zinc, le précipité est lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther, puis desséché dans le vide. Ainsi préparé le plomb est humecté d'huile de Lin, et exposé à l'air, on constate dans un temps très court une augmentation de poids qui est d'autant plus grande que l'huile est plus siccative. Des expériences contradictoires ont été faites en prenant : d'une part de l'huile de Lin étendue sur une lame de verre, et d'autre part de la même huile étendue sur sur du plomb divisé. Au bout de quelques jours l'huile répandue sur le plomb avait atteint son maximum d'absorption, tandis que la même huile répandue sur une lame de verre l'atteignait seulement au bout de plusieurs mois. Ces résultats, dit Mr. Livache, ne peuvent pas être attribués à une simple division de la matière, qui permettrait une circulation d'air plus active, car la même expérience, faite avec diverses substances en poudre fine, ne permet de constater aucune augmentation de poids semblable; les choses se passent alors comme dans le cas d'une huile exposée simplement à l'air en couche mince.

Pour démontrer que c'est à l'action directe du métal, et non pas à l'action de l'air qu'est due la transformation qui permet ensuite à l'huile d'augmenter de poids et de changer d'état physique en s'oxydant, Mr. Livache fit l'expérience suivante : De l'huile de Lin est mise en présence de plomb précipité le tout renfermé dans un vase où on peut maintenir le vide. On agite de temps en temps, l'huile prend bientôt une teinte légèrement rougeâtre ; étendue ensuite sur une lame de verre au contact de l'air, elle atteint rapidement le maximum d'absorption.

D'autre part, cette huile qui a subi dans le vide le contact du plomb, est répandue sur du plomb précipité ; en même temps une huile n'ayant pas encore subi de traitement est aussi répandue sur du plomb précipité. On a constaté dans ces circonstances une augmentation de poids identique, et, par suite, une egale capacité d'absorption de l'oxygène.

Cette capacité, dit Mr. Livache, est proportionnelle à l'augmentation de poids des acides gras pris isolément. Ces faits expliquent la possibilité d'obtenir par simple digestion avec de la litharge des huiles séchant rapidement à l'air. L'industrie possède donc le moyen de remplacer avantageusement la cuisson des huiles par un simple battage avec du plomb précipité.

Les résultats des expériences faites avec d'autres métaux, cuivre et étain, sont peu intéressants ; ces métaux augmentent très peu la siccativité des huiles.

Mr. Livache, à la suite de ses expériences a proposé de constituer ces résultats en procédé analytique qui aurait son utilité pour distinguer une huile siccative d'une huile non siccative et déterminer le degré de siccativité d'une huile.

<u>Procédé Audoynaud</u>, présenté à l'académie des Sciences en 1885.

Mode opératoire : On prend un tube d'essai divisé en centimètres cubes, on mesure 2c.c³ d'huile, on ajoute 0gr. 1 de bichromate de potasse en poudre et on agite quelques instants le tube sans le fermer. On verse un volume d'acide azoto-sulfurique de façon à former 4c.c³, on agite de nouveau : la liqueur devient

d'un rouge brun ; après un repos de une à deux minutes, on ajoute de l'éther ordinaire de façon à compléter le volume à 5 c.c^3, une dernière agitation mélange le tout. La liqueur verdâtre tend alors par le repos à se diviser en deux couches. Mais une vive effervescence se manifeste, d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, et l'huile vient surnager à la surface du liquide, avec une couleur particulière.

Avec l'huile d'olive pure la couleur est verte ; quand l'huile d'olive contient de 5 à 10 % d'une de ses falsifications, cette couleur est plus ou moins vert jaunâtre. On apprécie mieux ces colorations en ajoutant de l'eau jusqu'à la deuxième division du tube, l'huile surnage avec sa couleur.

Ce procédé ne nous donne qu'un moyen de reconnaître si l'huile d'olive est falsifiée, mais ne peut indiquer la nature de la falsification, pas plus que la quantité d'huile ajoutée.

Procédé de Mr Labiche, membre correspondant de la Société de pharmacie de la Seine.

Dans une communication faite au Journal de Pharmacie et de Chimie à la date du 1er Novembre 1887, Mr Labiche essaye sur un mélange d'huile de coton l'action simultanée de la potasse et du sous-acétate de plomb. Ces deux corps en présence dans la matière grasse, réagissent l'un sur l'autre et donnent de l'oxyde de plomb naissant. En présence de l'huile de coton, l'oxyde de plomb naissant donne une coloration rouge orange. Le mélange reste blanc avec l'huile d'olive.

Changeant alors son réactif, Mr Labiche emploie l'acétate neutre d. Plomb et l'ammoniaque et donne les conclusions suivantes :

En mélangeant à peu près parties égales d'huile et de solution d'acétate de plomb, ajoutant de l'ammoniaque, après forte agitation l'oxyde de plomb prend naissance. On voit alors peu à peu se produire la couleur rouge, puis après repos la superficie est rouge orange et liquide, la partie inférieure est colorée et grumeleuse avec l'huile de coton et ses mélanges, tandis qu'avec de l'huile d'olive pure, tout le mélange est blanc de lait et lisse, ne se colorant pas à la longue. En moins de 3 minutes on reconnaît dans cette huile un mélange de 1/5 d'huile de coton.

Mr. Labiche ajoute : Les huiles d'amande douce, de ricin, de colza, d'œillette, de foie de morue ne donnent aucune coloration par ce réactif.

Voici d'autre part les résultats des expériences que j'ai faites avec le procédé de Mr. Labiche, sur toutes les huiles indiquées.

L'huile de coton donne dans l'espace de cinq minutes une coloration orangée qui va s'accentuant.

L'huile d'olive additionnée de $1/10$ d'huile de coton donne une masse vermillonnée au bout de 10 minutes à un quart d'heure.

Les huiles de :

Sésame Abricot Amande douce	donnent la couleur orangée de l'huile de coton dans un espace de temps variable de $1/2$ heure à 1 heure.

L'huile de moutarde donne une couleur : brun chocolat dans un espace de temps de $1/2$ heure à 1 heure.

Toutes les autres huiles présentent un aspect blanc laiteux. Au delà d'une heure ces émulsions blanches peuvent se teinter légèrement avec des huiles pures.

Voilà donc les résultats de Mr. Labiche infirmés dans le cas où l'on a affaire à de l'huile de sésame ou d'abricot pures ou fraudant l'huile d'olive.

L'huile d'amande douce est celle qui donne la coloration orangée la plus faible, coloration qu'on peut comparer à celle produite par un mélange de 90 p. d'huile d'olive et 10 p. d'huile de coton. Il est vrai que la fraude de l'huile d'olive par l'huile d'amande douce n'est pas admissible, mais ceci démontre que la fraude d'une huile d'amande douce par les huiles de coton, d'abricot ou de sésame ne peut être retrouvée par ce procédé. Lorsqu'il s'agit d'une huile d'olive, la présence de $1/10$ d'huile de coton donnera une coloration très nette au bout de 10 minutes, tandis que la même quantité d'huile d'abricot ou de sésame donnera une coloration moins prononcée au bout de 20 minutes.

Le degré de sensibilité varie entre 5 et 10 % avec les huiles d'abricot et de sésame, tandis qu'il descend à 3 et 4 % avec l'huile de coton.

L'homogénéité de la masse ne doit pas entrer en ligne de compte, la distinction doit être faite sur la présence ou l'absence de couleur

orangée, qui indiquera sûrement la fraude par les huiles de Coton, sésame, abricot, amande douce; dans le cas de l'apparition d'une couleur brunâtre ou chocolat clair, on conclura à la présence d'huile de moutarde.

<u>Procédés de M.M. Bechi</u>, <u>Jean Ferdinand</u> et <u>Ernest Milliau.</u>

En 1884, le professeur Béchi, de Florence, publie un procédé de recherche de l'huile de coton dans les huiles d'olive, basé sur la propriété que possède l'huile de coton de réduire le nitrate d'argent. L'auteur opère directement sur l'huile à la température de 84°.

En février 1888, Mr. Ferdinand Jean, pharmacien chimiste à Paris, publie de nouveau et avec quelques détails le procédé du professeur Béchi.

Le 20 février 1888, Mr. Debray présente à l'académie des Sciences, une note de Mr Ernest Milliau, fabricant de savon à Marseille, sur la recherche de la falsification de l'huile d'olive par l'huile de coton au moyen de la réduction du nitrate d'argent par les acides gras libres de l'huile de coton.

Voici l'exposé de la méthode :

Le mode opératoire est des plus simples. Dans une capsule de porcelaine, d'une contenance de 1000 c.c³ environ, nous chauffons 15 c.c³ de l'huile à examiner, jusqu'à 110° centigrades environ; puis tout en continuant à chauffer, nous versons lentement sur l'huile un mélange de 15 c.c³ d'une solution de soude caustique dans l'eau distillée, à 40° Baumé, et de 15 c.c³ d'alcool à 92°.

Dès que la masse en ébullition est devenue homogène, indice de la saponification complète, nous ajoutons goutte à goutte, de façon à ne pas refroidir la pâte et à ne pas former de grumeaux, 500 c.c³ environ d'eau distillée.

Après une ébullition de quelques instants, nous séparons les acides gras au moyen d'une solution au $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique pur. Dès que la séparation est complète et que l'acide sulfurique est en léger excès, nous recueillons, à l'aide d'une cuiller d'argent, 5 c.c³ d'acides gras hydratés, que nous versons directement dans un tube à essai, de 3 centimètres environ de diamètre sur 12 cent. de longueur. Nous ajoutons alors 20 c.c³ d'alcool bon goût à 92° et nous chauffons légèrement au bain-marie pour dissoudre les acides gras.

La dissolution effectuée, il suffit de verser 2 c.c³ d'une liqueur d'azotate d'argent pur (30 grammes pour 100 c.c³ d'eau distillée), de placer le tube dans le bain-marie, et de chauffer jusqu'au moment où le tiers de la masse environ s'est évaporé.

On retire le tube du bain-marie et l'opération est terminée. Quelle que soit la provenance de l'huile d'olive, ses acides gras restent inaltérés si l'huile est pure; si elle contient, au contraire, de l'huile de coton, on observe, quelle que soit la proportion, une réduction, et l'argent à l'état métallique, mis en liberté, colore en noir les acides gras du mélange qui montent à la surface à l'état pâteux.

Cette réaction chimique, analogue à celle des aldéhydes et d'une sensibilité très grande permet donc de reconnaître, d'une façon exacte, un mélange d'huile d'olive et d'huile de coton, même dans la très faible proportion de 1 pour 100.

Elle écarte également toute cause d'erreur, puisqu'elle s'opère non pas sur l'huile elle-même qui contient toujours des matières étrangères pouvant participer à la réduction, mais bien sur les acides gras exempts de toute impureté. (1)

J'ajouterai à cela, chose évidente d'ailleurs, qu'il est absolument nécessaire de s'assurer de l'absence d'aldéhyde dans l'alcool employé; aujourd'hui, les alcools commerciaux en renferment très souvent. De plus, j'ai répété les expériences de Mr. Milliau avec les acides gras d'huiles pures et avec des mélanges d'acides gras d'huile d'olive et d'huile de coton, les résultats affirment ceux de l'auteur.

Parmi les acides gras des autres huiles, seuls ceux des huiles de sésame et d'abricot donnent de faibles réductions.

Ainsi par comparaison,

Les acides gras d'un mélange de:

Huile d'olive	60
Huile d'abricot	40

réduisent à peu près comme les acides gras d'un mélange de:

Huile d'olive	95
Huile de Coton	5

Il en serait de même de l'huile de sésame. Je ne considère donc pas les résultats de Mr. Milliau comme absolus et

(1) Moniteur Scientifique du Docteur Quesneville, Tome 31 de la collection - 4e Série, Tome II, (1re pie) Mars 1888, page 366.

exclusifs à l'huile de Coton, mais ils sont néanmoins d'un très grande valeur.

Procédé de Mr. R. Brullé, Académie des Sciences, Avril 1888.

On prend un tube d'essai, on y met environ 0 gr. 10 d'albumine d'œuf desséchée en poudre; on ajoute 2 c.c^3 d'acide nitrique et 10 c.c^3 environ d'huile à essayer. On chauffe doucement avec une lampe à alcool. Lorsque l'acide commence à bouillir, on incline un peu le tube sur la flamme de la lampe, de façon que l'ébullition mélange l'huile et l'albumine. Si on a affaire à une huile d'olive pure, la teinte du mélange est jaune légèrement verdâtre; si l'huile d'olive est mélangée les teintes sont variables. comme il suit d'après les expériences faites sur les huiles données:

Huile de coton	Brun noir
Huile d'Oeillette	Orangé faible
Huile de faine	Vermillon vif
Huiles de lin, moutarde, ricin, Cameline, noix	Couleur ambrée orangée plus ou moins vive
Huile d'Olive, noisette, abricot, Amande douce, Colza, Navette; arachide	Couleur ambrée plus ou moins forte ou se rapprochant de la couleur primitive
Huile de sésame	C. ambrée forte
Huiles de raie, morue	C. ambrée orangée.

De ces résultats, je conclus que l'huile d'olive sera supposée pure quand sa couleur sera celle indiquée par Mr. Brullé; il en sera de même pour les huiles de noisette et d'amande douce. Si la couleur ambrée est prononcée on supposera les huiles d'abricot, sésame, Colza, navette, arachide et Oeillette.

Si la couleur est plus ou moins orangée, on supposera les huiles de lin, moutarde, faine, ricin, cameline et noix. Si la couleur est très foncée, on assurera la présence de l'huile de Coton.

Ce procédé ne permet donc que la recherche de la fraude, sans pouvoir l'indiquer sûrement, si ce n'est pour l'huile de Coton.

Méthode de Hübl - Détermination de la quantité d'iode que les huiles peuvent absorber.

Toutes les huiles sont formées par des proportions diverses de glycérides d'acides gras appartenant à des séries différentes.

Ces acides gras tant à l'état libre que combinés avec la glycérine sont capables de fixer deux ou quatre atômes, de chlore, de brôme ou d'iode, et bien qu'ils se comportent différemment avec l'iode en particulier, la quantité de cet élément absorbée par une huile donnée est constante.

C'est sur ces faits que repose le principe de la méthode de Hübl : En traitant une huile quelconque par un excès d'iode et en dosant l'excès d'iode quelque temps après au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude, on obtient la quantité d'iode absorbée par l'huile.

A la température ordinaire, l'iode n'a pas grande action sur les graisses ; à des températures plus élevées, son action n'est pas toujours uniforme, les réactions ne sont pas nettes. Par contre l'iode en solution alcoolique, en présence du bichlorure de mercure agit déjà à la température ordinaire sur les acides non saturés et leurs glycérides, sans toucher aux acides de la série acétique, il forme des composés chloroïdés.

Pour l'application de la méthode de Hübl on se servira donc d'une solution alcoolique d'iode et de bichlorure de mercure titrée au moyen d'une solution normale d'hyposulfite de soude.

L'huile sera mise en dissolution dans du chloroforme pur. On préparera également une solution d'iodure de potassium et une solution d'amidon.

1°. Solution d'iode

Iode bisublimé	25 gr.
Alcool à 95°	500 c.c^3

2°. Solution de bichlorure de mercure

Bichlorure de mercure	30 gr.
Alcool à 95°	500 c.c^3

3°. Solution d'hyposulfite de soude.

Solution normale à 24 gr. 8 d'hyposulfite de soude titrée d'avance d'après les moyens connus.

4°. Solution d'iodure de potassium

Iodure de potassium	1
Aqua stillato	10

5°. Solution d'amidon

Amidon	2
Eau	100

Modus operandi (1) – On pèse dans un vase léger 0 gr. 50 d'huile à essayer – l'auteur recommande d'employer 0 gr. 30 pour les huiles siccatives et 0,40 ou 0,50 pour les huiles non siccatives – Cette pesée doit être faite exactement, pour éviter des erreurs, j'ai pesé chaque fois 5 gr. d'huile que j'ai dissous dans du chloroforme de façon à obtenir

(1) Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine – Merckling – Examen analytique des matières grasses.

un volume de 100c.c³. En prélevant 10c.c³ de cette solution au moyen d'une burette graduée, j'obtiens 0gr.50 d'huile sur lesquels je vais opérer. Je fais de même pour les huiles siccatives avec 3gr. d'huile seulement.

Ces 0gr.50 d'huile ainsi dilués, et placés dans un vase d'Erlenmayer ou autre muni d'un bon bouchon de liège, et additionnés de 20c.c³ de solution d'iode, de 20c.c³ de solution de bichlorure, le tout est abandonné au repos pendant 2 à 3 heures.

En même temps, on place dans un vase semblable 10c.c³ de chloroforme, 20c.c³ de solution d'iode et 20c.c³ de solution de bichlorure de mercure, on abandonne le tout au repos pendant 2 à 3 heures. Cette opération a pour but de mettre pendant le même temps le chloroforme pur ou non en présence de l'iode, après quoi on pourra prendre le titre et on sera sûr d'éviter la cause d'erreur due à l'absorption d'iode par un chloroforme plus ou moins pur.

Après 2 à 3 heures de repos, on titre la solution d'iode au moyen de la solution d'hyposulfite de soude. Puis on prend le vase qui contient l'huile au contact de l'iode, on ajoute 15 à 20c.c³ de solution d'iodure de potassium, puis 100c.c³ d'eau. C'est alors qu'on titre l'iode non absorbé de ce mélange au moyen de la solution d'hyposulfite de soude, en ajoutant cette solution jusqu'à décoloration complète, indiquée par disparition de la coloration due à l'iodure d'amidon, employé ici comme réactif indicateur.

La différence entre le titre de la solution iodique et le titre de la solution ayant subi l'absorption due à l'huile donnera un nombre qui, tous calculs faits et rapporté à 10gr. d'huile sera ce que Hübl et les expérimentateurs qui ont repris sa méthode ont appelé le nombre d'iode ou indice d'iode.

Précautions à prendre.

1° Opérer autant que possible à la même température ou amener la solution d'iode au moment de l'opération à 15°;

2° Ajouter un excès d'iode suffisant pour que le mélange soit encore fortement coloré en brun au bout de deux heures.

Il faut, d'après les expériences de Benedikt, qu'il y ait au moins 30 % d'iode en excès, ceci a surtout de l'importance lorsqu'on opère avec des huiles siccatives, l'huile de lin en particulier. On soupçonne

cette huile de fixer 6 atômes d'iode. Ne pas craindre d'ajouter un excès de solution hydrogyrique qui n'est pas nuisible au résultat.

3° Ajouter la solution d'iodure de potassium en suffisante quantité pour maintenir l'iode non combiné en solution, et avant d'ajouter l'eau.

En opérant de cette manière et avec précaution, on obtiendra toujours des chiffres constants avec une même huile. La méthode est encore plus sensible si on opère avec des acides gras libres et séparés.

On a calculé le nombre d'iode pour quelques acides gras, les voici rapportés d'après Mr. Merckling, pharmacien, à Hatten.

Acide hypogéique — $C^{16} H^{30} O^2$ — 100.
oléique — $C^{18} H^{32} O^2$ — de 89.8 à 90.5
érucique — $C^{22} H^{42} O^2$ — 75.15
ricinoléique — $C^{18} H^{34} O^2$ — 85.24
linoléique — $C^{16} H^{28} O^2$ — 201.59

Plusieurs chimistes et praticiens ayant mis après Hübl cette méthode à l'essai pour des huiles diverses, j'ai réuni les résultats dans un seul tableau, ajoutant à la suite les nombres que j'ai trouvés en opérant sur les huiles dont il est question.

Hübl.

Caractères des huiles.	Noms des huiles.	Nombre d'iode					
		Hübl	Moore. R.	Merckling	Morawki et Demski	Hasura	Girard.
Siccatives.	Huile de Lin	158.0	155.2	156.	155.2 à 155.9		156.23
	Chènevis	143.0			122.2 à 125.2		127.10
	Noix	143.0				145.7	144.51
	Oeillette	136.0	134.50	130.5			130.92
Huiles indéterminées	Sésame	106.0	102.7	102.0			105.14
	Coton	106.0	108.7		110.9 à 111,4		108.74
	Arachide	103.0	87.4	98.3	95.5 à 96.9		98.22
	Colza	100.0		99.3	96.3 à 99.02		99.91
non siccatives	Abricot	100.0					99.77
	Amande douce	78.4	98.4	98.4			98.85
	Moutarde		96.0				96.00
	Ricin	84.4		82.5	86.6 à 88.3		84.79
	Olive	82.8	83.0	79.7 à 82.5	86.1		82.50
	Navette		103.6				102.90
	Faîne						104.39
	Noisette						87.88
	Cameline						132.58

A l'inspection de ce tableau, on voit qu'il est très possible dans l'analyse qualitative d'assurer qu'il y a fraude; mais ici, comme ailleurs, lorsqu'il s'agit de résultats analytiques donnés par des chiffres, on doit avoir recours aux réactifs colorants pour déterminer la nature de la fraude; c'est alors que l'analyse quantitative compo-sants du mélange étant connus, peut avoir un critérium d'une certaine valeur dans l'emploi de la méthode de Hübl, qui serait recommandée à très juste titre si elle s'appliquait à des corps dont la composition est variable comme nous savons, avec le sol, le climat, l'âge, avec les procédés industriels de préparation, etc....

L'huile d'olive prise à part subit malheureusement d'une façon trop évidente ces conditions diverses, et je ne suis pas de l'avis de Mr. Diétrich qui prétend (1) que pour cette huile cette méthode représente un critérium comme nous n'en possédons pas de meilleur aujourd'hui. Le même critique doute du résultat de la méthode appliquée à l'huile de lin.

Absorption du brôme – Détermination de la quantité de brôme que les huiles peuvent absorber.

En 1877, Mr. Cailletet s'occupe de la question et se sert pour ses essais d'une solution alcoolique de potasse et d'une solution alcoolique d'essence de térébenthine.

Plus tard, M. M. Allen, Mills, en collaboration avec Snodgran et Akitt se sont occupés du même sujet.

Mills dissout 0,10 d'huile dans 50 c.c³ de tétrachlorure de carbone et ajoute une solution titrée de brôme dans le tétrachlorure de carbone.

Au bout d'un quart d'heure il titre avec une solution de naphtol B dans le même véhicule, la quantité de brôme non combiné.

En 1887, Mr. A. Levallois, dans une étude entreprise à la Station agronomique de Nice sur des huiles provenant de différents oliviers du Sud-Est de la France, modifie le procédé de Mills et fait de la mesure d'absorption du brôme pour les huiles d'olive une méthode d'essai que j'ai appliquée exactement à toutes les huiles dont il est question ici, méthode dont voici l'exposé d'après M. A. Levallois, (Journal de Pharmacie et de chimie, N°. 6, 15 Mars 1887, p. 333).

« Pour mesurer l'absorption du brôme par les huiles, on opère de

« la manière suivante qui est très rapide : 5 gr. d'huile sont pesés
« dans un tube à essai d'environ 0 m.15 de longueur sur 0 m.15 de
« diamètre ; on ajoute 10 c.c³ d'une solution au 1/5 de potasse dans l'alcool
« à 93°. Par l'agitation, l'huile se dissout ; le tube est alors bouché
« imparfaitement et chauffé au bain-marie à la température nécessaire
« pour obtenir une légère ébullition de la solution. Au bout d'un quart
« d'heure la saponification est terminée. Le volume du liquide est
« amené, avec de l'alcool, à 50 c.c³. On prend 5 c.c³ de cette solution alco-
« olique, que l'on met dans un tube pouvant être fermé par un bouchon
« de verre, on acidifie avec de l'acide chlorhydrique, puis à l'aide
« d'une burette graduée, on verse dans le tube une solution aqueuse de
« brôme aussi concentrée que possible. On agite fortement après chaque
« addition d'eau brômée, et l'on s'arrête lorsque le liquide a pris
« une légère teinte jaune persistante. La correction nécessaire pour
« obtenir une teinte nettement perceptible est d'environ 0 c.c 1.

« L'action du brôme sur les acides gras non saturés, ainsi mis
« en liberté est sensiblement constante dans les conditions que nous
« venons d'indiquer ».

Le titre de la solution de brôme s'obtient au moyen de la solution de Gay Lussac donnée pour la chlorométrie avec :

Acide arsénieux 4 gr. 439
Solution alcaline pour dissoudre, – Acide chlorhydrique étendu pour aciduler,
et à compléter à 1000 c.c³.

Cette solution correspond à 3 gr. 17 de chlore et correspondra à

$$\frac{3.17 \times 80}{35.5} = 7 \text{ gr. } 143 \text{ de brôme}$$

Lorsqu'on fait des séries de dosages, il est nécessaire de prendre souvent le titre de cette solution.

Résultats de l'application de la méthode de Levallois

Noms des huiles.	Quantité de brôme absorbée par 1 gr. d'huile.	
	A. Levallois.	S. Girard.
Huile d'Olive	De 0.500 à 0 gr. 544	"
Arachide	0.530 (1)	0.559
Ricin	"	0.561
Noisette	"	0.632 (2)
Navette	"	"
Colza	0.640	0.644
Amande douce	"	"
Coton	0.645	0.652
Faîne	"	0.666
Abricot	"	"
Sésame	0.695	0.737
Noix	"	0.763 (2)
Moutarde	"	0.736
Chènevis	"	"
Cameline	0.817	"
Oeillette	0.835	"
Lin	1.000	"

(1) La solution de savon étendue à 50 c.c³ se prend en masse à la température de 15 à 18°.
(2) Les savons d'huiles de Navette et de Moutarde, à des températures variables de 8° à 10° et en solutions concentrées se prennent aussi en masse.

En présence de ces résultats et en faisant les restrictions connues pour les variations dues à l'espèce et au climat, on peut voir que cette méthode a une valeur plus sérieuse que celle de Hübl, et qu'elle doit lui être préférée; elle permet d'assurer l'analyse quantitative d'un mélange d'huiles connues, même avec quelques écarts dans le résultat, car ici les nombres de brôme sont plus espacés que les nombres d'iode. De plus, au point de vue particulier de l'huile d'olive, nous sommes en possession d'un critérium de grande valeur, malgré les variations de nombre de brôme de celle-ci, et le rapprochement du nombre de l'huile d'arachide.

<u>Procédé Hirschonn</u>[1]. pour la recherche de l'huile de Coton dans les huiles végétales.

L'auteur de ce procédé emploie le chlorure d'or $AuCl^3$ en solution aqueuse. 3 à 4 gr. d'huile sont versés dans un vase en verre mince, additionnés de 20 c.c³ de chloroforme et d'environ 1 c.c³ de solution de chlorure d'or à $\frac{1}{250}$. On chauffe au bain-marie pendant 15 à 20 minutes.

Lorsqu'on a affaire à de l'huile de coton pure, le mélange devient rapidement rouge vineux à rouge framboise, tandis qu'avec les huiles d'olive, d'arachide, d'amande douce, de navette, de ricin, de moutarde, de sésame, de noisette, de colza, d'abricot, de faine, le chlorure d'or n'est pas ou très peu réduit. Par contre les huiles siccatives de ~~lin~~ lin, d'oeillette, de chènevis, de noix, de Cameline, réduisent le réactif en donnant au mélange une coloration vert noirâtre.

On peut facilement par ce procédé reconnaître la présence de 5 % d'huile de coton dans les huiles non siccatives citées, la coloration peut prendre certaines teintes entre le rouge framboise et le vermillon.

Si on est en présence d'une huile siccative, ce procédé perd de sa valeur.

---

(1) W. Peters - Critique - Archiv. der pharmacie Zeitschrift der Deutschen, Octobre 1888.

Deuxième partie.

Analyse qualitative.

Lorsque le pharmacien, le commerçant, l'industriel ou le chimiste expert ont une huile à analyser, deux cas se présentent :

1°. Déterminer la nature d'une huile supposée pure ;

2°. Reconnaître la pureté de cette huile.

1°. Détermination d'une huile supposée pure.

L'huile est un produit végétal ou animal ; si c'est un produit végétal, elle est siccative ou non siccative.

D'après Mr. Fauré, le chlore blanchit les huiles végétales et brunit les huiles animales, à l'exception de l'huile de pied de bœuf qui, de jaune devient blanche, mais qu'on peut distinguer des huiles végétales par ses réactifs particuliers.

L'éther dissout très bien les huiles végétales, et très incomplètement les huiles animales.

Le procédé Heydenreich donne une coloration rouge vif passant au violet avec les huiles de raie et de morue.

Le procédé Diésel donne des colorations très vives avec les même huile.

Il faut ajouter à cela l'odeur particulière aux huiles de poisson et à certaines huiles animales.

Si l'huile donnée est un produit végétal, les procédés de M. Poutet et ses modifications, de Mrs. Maumené et Fehling, Château, Hübl et Levallois nous renseignent avec certitude.

Connaissant alors la famille de l'huile, les moyens organoleptiques, l'application d'un à deux procédés physiques, les plus simples, d'un à 2 procédés chimiques ou de réactions particulières permettront de découvrir rapidement la nature de l'huile. Si, d'après ces quelques données, on doute du résultat, il est facile de combiner plusieurs procédés de façon à rendre l'investigation méthodique. Le tableau suivant est une de ces combinaisons et permet de résoudre le problème avec certitude.

Le cas peut se présenter où on ait affaire à une huile destinée à l'industrie, il sera utile de vérifier au préalable, si cette huile n'est pas un des produits minéraux ou végétaux dont il est question au paragraphe suivant :

Détermination de la nature d'une huile végétale supposée pure

Determination de la nature d'une huile végétale supposée pure

- L'huile est soluble dans l'alcool et elle est épaisse visqueuse – D = 0.964 – Déviation du plan de polarisation = + 43° Sacch. → **Huile de Ricin.**

- Pas de coloration sensible [à] l'application du réactif Poutet donne
  - Décoloration presque complète, consistance solide. – l'appl. du réactif de Massie donne
    - 1re op. Huile colorée en blanc jaunâtre ou verdâtre; 2e op. Vert clair plus ou moins mélangé de jaune paille – P. de cong. égal ou supérieur à 0°; Deg. de Maumené = 42 → **Huile d'Olive**
    - 1re op. Huile non colorée, acide non coloré; 2e op. Emulsion blanche – P. de Congélation = 18°C.; Deg. de Maumené = 38 → **Huile de Noisette**
  - Coloration plus ou moins jaunâtre ou décoloration. Consistance demi-solide d'axonge.
    - Saponifier quelques grammes par KOH alcoolique – Etendre d'alcool jusqu'à 50 c.c³. Le savon se prend en gelée à la température ordinaire. Recherche de l'acide arachidique dans ce savon par le procédé Renard. P. de Cong. = – 7°C. → **Huile d'arachide.**
    - Si pas d'huile d'arachide on conclut à l'huile d'amande douce. – vérifier ses propriétés. P. de Cong. = –10° C. – D. de Maumené = 50° C → **Huile d'amande douce.**

- Réactif Hauchecorne. Coloration vermillonnée. Réactif Labiche avec PbO naissant
  - Coloration
    - Rouge orangé qui apparaît rapidement dans l'espace d'une demi-heure
      - L'huile est additionnée de $AuCl^3$ en solution aqueuse Procédé Hincham
        - Coloration rouge framboise ou rouge cerise. Le réactif Hauchecorne a donné une coloration rouge orangé qui est devenu rapidement brune. – Il en est de même avec le réactif Brullé. – La coloration rouge orangé du réactif de Labiche a été rapide → **Huile de Coton.**
        - Application du procédé de Massie
          - 1re op. Coloration de l'huile en jaune orange; Couleur de l'acide en rouge safran – Réactif Baudouin : HCl a donné Coloration rouge brun – Réactif Behrens, coloration vert pré caract.; P. de Cong. = – 5° – D. de Maumené = 68° → **Huile de Sésame**
          - 1re op. Rouge cerise, pas de coloration de l'acide; 2e op. Rouge groseille – R. de Micklès (monographie) – P. de Cong. = – 20°; D. de Maumené = 46° C → **Huile d'Abricot**
    - Verdâtre, puis brunit – Le réactif Diésel donne une coloration chamois, qui devient rouge orangé après 12 heures. P. de congél. = 0°. – Degré de Maumené = 44° → **Huile de Moutarde.**
  - Pas de coloration – L'application du réactif de Diésel donne
    - Coloration vermillonnée du rose chair à l'orangé – Degré de Maumené dépassant ou non 80° C – au-dessous de 80° C. – Le réactif Behrens donne
      - = 101° C. A. vert qui passe au chocolat et s'empourpre en brunissant – P. de Cong. = 4°; D. de Maumené = 57°. Par le procédé Penot, on obtient une auréole vieux bleu caractéristique → **Huile de Navette**
      - A. chocolat violacé qui brunit. P. de cong. = – 18°. – D. de Maumené = 56° → **Huile de Cameline**
      - A. vermillon vif qui devient rouge brun. P. de Cong. = – 17.5. – D. de Maumené = 65° C. → **Huile de Faîne**
    - Pas de changement de coloration bien sensible – Point de Congélation = – 18°; Degré de Maumené = 86° → **Huile d'Oeillette**
    - Coloration vert ou vert clair plus ou moins mélangé de jaune – brunit au bout de cinq minutes. – Degré de Maumené supérieur ou inférieur à 80° C
      - Supérieur – Réactif de Massie
        - 1re op. Col. de l'huile : rouge cerise, pas de Col. de l'acide; 2e op. Col. de l'huile : rouge orangé – Degré de Maumené = 133; Point de Congélation = – 27°5 → **Huile de Lin**
        - 1re op. Col. de l'huile : brun rougeâtre; Col. de l'acide : en rose au vert – D. de Maumené = 98°; P. de Cong. = – 27°5 → **Huile de Chènevis**
      - inférieur et = à 58° C. P. de cong. = – 6° 25 – Pas de coloration par le réactif Brullé → **Huile de Colza.**

2e. Cas — Reconnaître la pureté d'une huile donnée,

La vérification des propriétés physiques et chimiques indiquera rapidement si l'huile en question est pure ou falsifiée.

Ces propriétés, les fraudes possibles et les moyens de les déceler, nous les trouverons au chapitre : Monographie.

Mais à côté de ces mélanges d'huiles, auxquels on a affaire le plus souvent, l'industrie emploie sous des noms divers des huiles minérales, des huiles de résine, l'oléine du commerce, pures ou mélangées à des huiles végétales d'un usage courant, d'un prix peu élevé, additionnées quelquefois de résine.

On peut se trouver en présence d'un pareil mélange, on est alors dans l'impossibilité de déterminer les composants par l'application des méthodes ordinaires, il devient donc nécessaire de connaître les propriétés de ces produits d'addition et les procédés employés pour les déceler.

1° Les huiles lourdes de schistes ou de pétrole, sont les huiles naturelles qu'on exploite en Russie, et proviennent de la distillation du pétrole ou du boghead, elles sont insolubles dans l'alcool et inattaquables par les alcalis, leur densité varie de 0.850 à 0.920 — Presque inodores à froid quand elles sont bien purifiées, la chaleur dégagée par le frottement entre les mains suffit pour développer une odeur rappelant le pétrole, qui s'accentue si on chauffe doucement dans une capsule.

Soumises à la distillation, ces huiles passent de 250° à 300°, les huiles de vaseline de D = 0.900 – 0.930 passent de à 250° à 350°.

2° Les huiles de résines sont produites par la distillation à feu nu en présence de la chaux des résines de qualité inférieure, débarrassées de leur essence de térébenthine.

On les sépare en trois sortes par leur coloration :

Huile blonde D = 0,960 à 0,970.
Huile bleue D = 0,975 à 0,980.
Huile verte D = 0,975 à 0,990.

D'après M. M. Wagner et Pelletier, ces produits renferment des hydrocarbures se rattachant aux séries benzoïque et térébenthique.

Elles ne sont pas complètement inattaquables par les alcalis. Chauffées avec leur poids de soude à 36°.B, elles abandonnent 1 à 4 o/o d'une matière colorant en brun la liqueur alcaline, précipitable

par l'acide sulfurique dilué, en un liquide noir, visqueux, soluble dans un excès d'alcool. Elles brûlent avec une flamme très fuligineuse, agissent sur la lumière polarisée, déviation = +30° en moyenne.

L'acide nitrique sans action à froid, donne à chaud un dégagement tumultueux de vapeurs nitreuses, et l'huile est transformée en une matière semi-fluide qu'on peut triturer avec l'eau pour enlever l'acide qu'elle retient. On obtient ainsi par refroidissement, une matière solide, cassante, assez soluble dans l'alcool.

L'acide sulfurique noircit l'huile à froid, à chaud il se dégage de l'acide sulfureux, mais l'huile ne se dissout jamais complètement.

Le perchlorure d'étain a la propriété de communiquer aux huiles de résine une coloration violacée plus ou moins intense, cette propriété est caractéristique de ces huiles. Pour faire cette réaction, on verse 2 à 3 gouttes d'huile sur une assiette et on ajoute 1 à 2 gouttes de réactif. Il se produit immédiatement une coloration brun foncé qui passe au violet, au bout d'une demi-heure le mélange a pris uniformément cette teinte.

3° L'acide oléique ou oléine du commerce est soluble dans l'alcool, saponifiable par les alcalis en solution étendue, même à froid.

4° La résine ou colophane D = 1.070 à 1.080 est soluble dans l'alcool et les lessives alcalines, agit sur la lumière polarisée, Dév. = −15° sacch. en moyenne, aspect particulier.

En 1880, Mr. Rémont publia dans le bulletin de la Société chimique de Paris, T. XXXIII, p. 461 & 525, un travail complet dans lequel il énumère les fraudes dont il vient d'être question et donne la méthode à suivre pour les déceler. C'est ce travail que je vais résumer dans le tableau suivant, en faisant abstraction dans certains cas de l'action des huiles sur la lumière polarisée, action qu'il déclarait nulle et qui est prouvée aujourd'hui (voir procédés physiques d'analyse: Lumière).

Au moyen de ce tableau, on peut déterminer la matière frauduleusement ajoutée, ou démontrer que l'huile en question est une huile grasse pure. (A. Tableau suivant).

Il faut, avant tout, constater les propriétés organoleptiques et la densité du mélange.

Recherche de l'huile minérale, de l'huile de résine, de l'oléine commerciale et de la résine mélangées à une huile grasse neutre.

- 1 c.c³ de liqueur filtrée et privée de sulfure de carbone par distillation est agitée avec 4 p. d'alcool à 80° Ct.
  - Solution complète. On verse peu à peu de l'alcool jusqu'à concurrence de 50 parties.
    - Solution limpide. Densité de l'échantillon à 15° C.
      - Variable entre 900 et 905 — On est en présence d'acide <u>oléique</u> ou d'oléine commerciale à peu près pure.
      - Supérieure à 905 — On est encore en présence d'acide <u>oléique</u> quelque peu mélangé d'huile de résine.
    - Troubles plus ou moins abondant se résolvant en gouttelettes huileuses — Acide oléique renfermant 10 à 15 p. % de produits insolubles dans l'alcool (1)
  - Une solution fort incomplète: On agite 10 c.c³ d'huile et 40 c.c³ d'alcool à 90° et on abandonne au repos.
    - Une très petite portion de l'huile a été dissoute. — On est en présence d'huiles lourdes de pétrole ou d'~~huile~~ huile de résine, ou d'huile grasse pure, ou bien encore d'un mélange d'huile grasse (2)
    - Une portion notable de l'huile a disparu. — On est en présence d'acide oléique ou de résines mélangées d'une forte proportion de produits insolubles dans l'alcool (3)

Dans ces trois cas, on soumet l'huile à la saponification : chauffer dans une capsule à 100° ou 110° environ 20 gr. d'huile, puis ajouter un mélange à p. e. en vol. de solution de soude caustique D = 1.34 et alcool à 90°. Quand le mélange est homogène on ajoute par petites portions 150 c.c³ d'eau et on maintient à l'ébullition pendant 1/2 heure.

- L'huile s'émulsionne lors de l'affusion d'eau et se sépare nettement. On ajoute alors à une portion de la solution aqueuse un acide soit l'acide sulfurique.
  - Louche insignifiant. D. infre à 0.920. Une goutte d'huile sur une assiette avec 3 gouttes de perchlorure d'étain anhydre ne donne pas de coloration violacée. — On a affaire à des huiles lourdes de schiste ou de pétrole
  - Louche assez fort se résolvant en gouttelettes visqueuses répandant une odeur résineuse accentuée. L'huile dévie le plan de polarisation au delà de 10° saccharimétriques. Traitée par le perchlorure d'étain anhydre, l'huile donne une coloration brune virant peu à peu au violet.
    - Densité supérieure à 0.975 — <u>Huile de résine</u>
    - Densité inférieure à 0.975 — Huile de résine pure ou mélangée d'huile de pétrole.
- L'huile forme une masse [illegible] de savon qui après [illegible] ent à l'eau bouillante
  - Se dissout complètement — Les acides gras sont mis en liberté par addition d'un acide minéral. Une partie est dissoute peu à peu dans 50 parties d'alcool à 85°.
    - 1° La solution est limpide et on est en présence de (a) — Acides gras purs ou ce qui arrive très rarement mélangés d'une petite quantité de résine (b). — On a affaire à une <u>huile grasse</u> (A)
    - 2° Il se produit un trouble persistant se résolvant en gouttelettes adhérentes aux parois, ce qui indique la présence — d'huile lourde de pétrole ou d'huile de résine.
  - Se dissout partiellement en faisant surnager des globules huileux dûs soit à de l'huile minérale, soit à de l'huile de résine. Ce cas est le même que le précédent, mais la proportion des éléments non saponifiables est supérieure à 15 % du poids du mélange.

(a) Dans ces cas, quoique la solution de savon soit complète, on peut être en présence d'huiles à peine attaquées par les alcalis lorsqu'elles sont seules, mais que le savon formé dissout lorsqu'elles sont mélangées à des éléments saponifiables dans la proportion de 10 à 15 %.

(b) La résine ayant une densité supérieure à 1000, une faible proportion élèvera sensiblement la densité des acides gras qui varie de 0.892 à 0.900 et 0,910. Il en est de même pour la densité de l'huile. On caractérise enfin en faisant un savon insoluble et traitant par l'alcool qui dissoudra la résine.

Analyse quantitative - Oléométrie.

Les procédés énumérés jusqu'ici qui permettent l'analyse quantitative d'une huile sophistiquée, sont en petit nombre comparativement à ceux que nous avons pour l'analyse qualitative.

Pour déterminer la quantité de chacun des composants qui entrent dans un mélange d'huiles, on doit avoir recours en première ligne à la densité qui, dans certains cas, donnera des indications sensibles, mais jamais à l'abri d'erreurs, que j'ai signalées à l'exposé de ce procédé analytique (1).

J'ai également démontré quels partis on pouvait tirer de la solubilité des huiles dans l'alcool (2).

De la chaleur dégagée par l'acide sulfurique, procédé Maumené (3).

De l'application de la méthode de Hübl (4).

De l'application de la méthode de Levallois (5).

Le procédé de Mr. Renard exclusif à l'analyse quantitative est une méthode sérieuse pour doser l'huile d'arachide dans l'huile d'olive.

Je n'insisterai donc pas sur la mise en partique de ces procédés, qui simplifient aujourd'hui la méthode exposée par Mr. Cailletet en 1857-59 et basée : sur la quantité de brôme qu'une huile peut dissoudre (méthode perfectionnée par Mr. Levallois) ni sur le procédé de solubilité des huiles dans l'alcool éthérisé, donné par Mr. Château. Mais je vais indiquer, d'après Mr. Torchon, l'utilité de la connaissance des indices de réfraction - et je passerai ensuite aux méthodes de dosage des éléments constitutifs des huiles.

Connaissant l'indice de réfraction du mélange et sachant que cet indice est proportionnel aux quantités de chaque composé de ce mélange, ces quantités évaluées en volumes et en centièmes, il est facile, au moyen d'une formule, de déterminer la quantité proportionnelle en volume de chacun des composants :

En effet soit n l'indice d'un liquide, n' celui du second, n'' celui du mélange, x et x', les volumes proportionnels de chacun des deux liquides, nous avons $x + x' = 1$, d'où $x' = 1 - x$. D'un autre côté l'indice du mélange est égal à

$$n'' = xn + x'n'$$

(1) (2) (3) (4) (5) Se reporter à ces méthodes.

Remplaçant x' par sa valeur $1-x$, nous aurons :

$$n'' = xn + n'(1-x), \text{ d'où } x = (n-n') = n''-n$$

$$x = \frac{n''-n'}{n-n'}$$

x représente en centièmes et en volume la quantité du composant qui avait n pour indice, la quantité proportionnelle du second composant est indiquée par différence.

Détermination et dosage des éléments constitutifs des huiles.

Procédé général pour obtenir les acides gras contenus dans une huile.

On saponifie dans une capsule de porcelaine par la KOH alcoolique ou par la soude, on décompose le savon par un acide faible, les acides gras se solidifient par refroidissement, on les sépare du liquide, on les comprime par une pression modérée entre plusieurs doubles de papier à filtre. On les dissout ensuite dans aussi peu d'alcool que possible, on les laisse cristalliser puis on les presse de nouveau. Les masses cristallines sont lavées à l'eau bouillante, puis desséchées, on détermine leur point de fusion. On recommence les dissolutions et cristallisation dans l'alcool, puis les lavages à l'eau en augmentant chaque fois la quantité d'alcool pour dissoudre. On opère ainsi jusqu'à ce que le point de fusion des acides gras obtenus cesse de varier, ce qui arrive après trois ou quatre cristallisations.

Constatation des points de fusion et de solidification des acides gras.

L'acide gras pur est aspiré dans un tube capillaire, ou de 2 m/m de diamètre sur une longueur de 2 ct. environ. Ce tube, fermé à chaque extrémité, est lié à la boule d'un thermomètre sensible. Le thermomètre et le tube sont plongés dans un vase contenant de l'eau dont la température s'élève insensiblement, on note le degré thermométrique à l'instant où le corps passe de l'état solide à l'état liquide.

1° Il faut prendre la précaution de laisser le corps se solidifier lentement, en évitant tous les moyens artificiels de refroidissement.

2° Laisser une heure s'écouler après solidification avant de prendre le point de fusion.

3° Chauffer l'eau avec une extrême lenteur.

Pour prendre le point de solidification d'après Dalican, on liquéfie

les acides gras dans un tube de 15 cent. de longueur et 2 cent. de diamètre. On suspend le tube dans un flacon à l'aide d'un bouchon, puis dans le tube on place un thermomètre suspendu à un étrier.

Lorsque la matière commence à se solidifier au bas du tube, il importe d'observer attentivement le thermomètre. La cristallisation ayant gagné le tour du tube, l'opérateur agite légèrement l'acide gras, en imprimant au thermomètre un mouvement circulaire trois fois à droite, trois fois à gauche.

Si on a pris note du degré que marquait le termomètre avant l'agitation, on remarquera, après celle-ci que le mercure est descendu de plusieurs fractions de degré, puis a remonté rapidement au-dessus du prèmier point noté, pour y rester stationnaire au moins 2 minutes. C'est ce dernier degré qui est le point de solidification des acides gras.

~~Lui~~ Les points de fusion et de solidification des acides gras étant différents pour chaque sorte d'huile, on peut trouver là une méthode analytique, qui n'a cependant pas une valeur rigoureuse étant donné que pour la composition chimique d'une même sorte d'huile est quelque peu variable.

Ces résultats donnés par des mélanges prouvent que les additions de 25 % ne peuvent être découvertes avec une grande certitude et qu'un pourcentage moins grand ne peut être reconnu.

La connaissance des points de fusion et points de solidification n'a de valeur en conséquence que comme preuve additionnelle dans les cas douteux. J'ai jugé qu'il serait utile néanmoins de connaître les points de fusion et points de solidification des acides gras des huiles étudiées, lesquels sont consignés dans le tableau suivant:

Tableau des points de fusion et de solidification des acides gras.

Acides gras d'huile	Points de fusion.	Points de solidification.
	Moyenne de 19 échantillons	
d'Olive	+ 26.5 C.	+ 23.5 à + 24.6 C.
Arachide	+ 33° C.	+ 31° C.
Coton	+ 38.5 C.	+ 36° C.
Sésame	+ 31.5 C.	+ 28.5 C.
Ricin	Encore fluides à + 13°C.	
	Moyenne de 2 échantillons.	
de Colza	+ 16°5 C.	+ 18° C.
Navette	+ 15°5 C.	+ 17° C.
Noix	presque toujours fluide à tempre ordinaire	+ 9° C.
Oeillette	+ 15°5 C.	+ 17° C.
Faîne	+ 24° C.	+ 17° C.
Amande douce	+ 14° C.	+ 5° C.
	Un seul échantillon	
Cameline	presque toujours fluide à temp. ordinaire	—
Noisette	+ 25° C.	+ 22°5 C.
Abricot	liquides à la température ordinaire	
Chènevis	+ 21° C.	+ 19° C.
Moutarde	+ 16° C.	+ 15°5 C.
Lin	+ 23° C.	+ 21°5 C.

Dosage des acides gras fixes contenus dans 100 parties d'huile grasse. Indice de Hehner.

On pèse dans une capsule environ 3 ou 4 grammes d'huile filtrée, on ajoute 50 c.c³ d'alcool et 1 à 2 gr. de potasse caustique. On chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'eau ajoutée peu à peu n'y produise pas de trouble, ce qu'on atteint généralement au bout de 5 minutes.

La saponification étant complète, on évapore la solution au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, on dissout le résidu dans 100 à 150 gr. d'eau distillée et on additionne la solution d'acide sulfurique étendu jusqu'à réaction fortement acide. Les acides gras fixes étant insolubles, viennent dans ces conditions surnager le liquide sous forme de masse caséeuse. Le tout est alors chauffé au bain-marie pendant une demi-heure environ, jusqu'à ce que la séparation des acides soit bien complète et que le liquide aqueux soit devenu limpide.

D'autre part on sèche à 100° et on tare un filtre de 10 à 12 cent. de diamètre en papier assez épais pour que l'eau ne passe que goutte à goutte, on le remplit à moitié d'eau et on y verse le contenu de la capsule, en

ayant soin que le niveau du liquide ne dépasse jamais les 2/3 de la hauteur. La capsule et la baguette sont lavées à l'eau chaude qui enlève complètement les acides gras, puis le lavage de ces acides est continué sur le filtre, à l'aide d'eau bouillante, jusqu'à ce que l'eau qui s'écoule ne donne plus de réaction acide. Après le lavage, on plonge l'entonnoir dans de l'eau froide, et dès que les acides se sont solidifiés, on sèche le filtre à 100° dans un vase taré, jusqu'à ce que le poids ne varie plus.

Il est pourtant difficile d'obtenir un poids rigoureusement constant; cela tient à ce que l'acide oléique contenu dans les graisses s'oxyde facilement à 100°; dans ce cas, il y a augmentation de poids; d'un autre côté ce même acide est légèrement volatil, ce qui donnerait diminution de poids. On fera donc bien de ne pas pousser la dessication des acides gras trop loin, et de s'arrêter lorsque le résultat de deux pesées ne différera pas de plus d'un milligramme.

Ce procédé a été modifié par Dalican; ce chimiste se sert pour la saponification d'un ballon d'environ 250 c.c³ de capacité, et après avoir décomposé le savon à l'aide d'acide chlorhydrique dilué et avoir chauffé au bain marie jusqu'à ce que les acides gras qui surnagent soient bien limpides, il met le ballon de côté pendant deux heures en faisant refroidir au besoin; il transperse avec une baguette de verre la couche solide, fait écouler l'eau à travers un filtre mouillé, ajoute 125 cc³ d'eau bouillante, secoue fortement et ajoute encore 125 c.c³ d'eau chaude pour remplir le ballon. Au bout de 40 minutes il recommence la même opération; ces lavages sont continués jusqu'à ce que l'eau de lavage ne rougisse plus le tournesol. Il faut généralement répéter l'opération 8 à 10 fois. On verse enfin les acides gras dans une capsule tarée, on lave le ballon à l'eau bouillante en filtrant les eaux de lavage, si l'on a eu soin de mouiller le filtre auparavant, on n'aura pas de difficulté à enlever les petites quantités d'~~eau~~ acides gras que celui-ci a retenues. On sèche à 100 ou 110°, on pèse au bout d'une heure, puis de demi-heure en demi-heure jusqu'à constance approximative du poids.

Hager fond les acides gras avec une certaine quantité de paraffine ou de cire blanche, il lave à quatre reprises avec de l'eau alcoolisée à 20 % et sèche. Cette méthode est moins rigoureuse que les deux précédentes.

West Ruigts décrit dans le Zeitschrift f. anal. chemie un autre procédé

basé sur l'insolubilité des sels de baryte des acides gras; 2 à 3 grammes d'huile sont saponifiés avec une solution alcoolique de potasse caustique. Le savon dissous dans 300 gr. d'eau distillée est décomposé par le chlorure de baryum. Le précipité recueilli sur un filtre est lavé à l'eau bouillante, introduit dans un cylindre gradué de 250 c.c³, décomposé par l'acide chlorhydrique et secoué avec 100 c.c³ d'éther. On évapore une certaine quantité de l'extrait éthéré et on pèse le résidu.

La quantité en poids et pour cent d'acides gras trouvée représente l'indice de Hehner.

Détermination des acides gras volatils renfermés
dans 2 gr. d'huile grasse d'après Reichert ou
dans 5 gr. d'huile grasse d'après Meissl.
(Indice de Reichert-Meissl).

L'indice de Reichert représente le nombre de centimètres cubes de solution normale de potasse caustique au dixième qu'il faut pour neutraliser les acides volatils renfermés dans 2 gr. 5 d'huile grasse. Meissl opère avec 5 gr. de matière.

D'après Reichert, 2 gr. 50 d'huile grasse filtrée sont introduits dans un ballon de 150 c.c³ de capacité et chauffés au bain-marie avec 1 gr. de potasse caustique et 20 c.c³ d'alcool à 80°. Lorsque la saponification est achevée, on dissout le savon formé dans 50 c.c³ d'eau et on ajoute 20 c.c³ d'acide sulfurique dilué au dixième. Le ballon, muni d'un tube à une boule de Würtz est chauffé avec précaution, pour empêcher les soubresauts pendant la distillation. On fait de plus passer un faible courant d'air dans le contenu du ballon.

Le liquide distillé est trouble, on le recueille à travers un filtre mouillé dans un vase de 50 c.c³, les premiers 20 c.c³ qui passent sont reversés dans l'appareil distillatoire, après quoi l'opération est continuée jusqu'à concurrence de 50 c.c³. L'acidité du liquide distillé est déterminée avec une solution normale décime de soude, ou de potasse; la teinture de tournesol, ou mieux, la solution de phtaléine du phénol sert d'indicateur.

Modification de Meissl. Ce chimiste emploie un poids d'huile double pour atténuer les erreurs de titre, pour amoindrir la perte en acides volatils, à la suite de formation d'éthers butyriques et autres, il

emploie pour la saponification un alcool moins fort. D'après lui, on opère de la façon suivante : 5 gr. d'huile sont saponifiés dans un petit ballon avec à peu près 2 gr. de potasse caustique et 50 c.c³ d'alcool à 70°. L'opération se fait au bain marie. Après saponification, on évapore l'alcool et on dissout dans 100 c.c³ d'eau distillée, on ajoute 40 c.c³ d'acide sulfurique dilué au dixième, quelques morceaux de pierre-ponce pour éviter les soubresauts, on adapte au ballon un réfrigérant de Liébig et on distille. Le produit de la distillation est reçu dans un petit ballon jaugé, lorsqu'il a passé 110 c.c³ on arrête l'opération; on filtre de façon à avoir 100 c.c³ de liquide distillé et on titre au moyen d'une solution de potasse normale décime, en présence de phtaléine du phénol. On obtient ainsi l'Indice de Meissl et on obtiendra l'Indice de Reichert en divisant par 2 le nombre de c.c³ de solution de liqueur alcaline employés.

L'alcool employé doit évidemment être exempt d'acide et d'aldéhyde. Or, les alcools du commerce au contact de la potasse caustique à l'ébullition donnent toujours un peu d'aldéhyde et même d'acide acétique. Des essais comparatifs ont été faits avec un même alcool porté à l'ébullition au contact de la potasse pendant des temps variables, ces essais ont prouvé que l'alcool employé à la saponification des huiles est une source d'erreur d'autant plus grande que l'opération a duré plus longtemps, et qu'un alcool même neutre présente les mêmes inconvénients. Il sera donc important de déterminer par un essai de même durée, de quelle importance est l'erreur pouvant provenir de l'alcool.

Détermination du nombre de milligrammes de potasse caustique qu'il faut pour saponifier un gramme d'huile grasse.

Indice de Koettstorfer.

Les huiles exigent pour leur saponification des quantités de potasse très variables; pour un même poids cette quantité est d'autant plus grande que l'huile contient plus d'acides à poids moléculaire peu élevé.

La méthode de Koettstorfer sert à déterminer le nombre de milligrammes d'hydrate de potasse qu'exige un gramme d'huile pour sa complète saponification. Cette méthode est des plus simples, elle exige deux solutions rigoureusement titrées, une solution alcoolique de potasse demi-normale et une solution aqueuse d'acide chlorhydrique demi-normale.

Pour l'opération, on introduit 1 ou 2 grammes d'huile avec 25 c.c³ de solution de potasse caustique dans un vase qu'on recouvre avec un verre de montre, ou dans un petit ballon qu'on ferme à l'aide d'un entonnoir; on chauffe au bain-marie en agitant de temps en temps avec une baguette en verre, jusqu'à ce que l'huile soit dissoute, on lave la baguette avec de l'alcool, on couvre le vase et on porte à commencement d'ébullition. On lave ensuite le verre de montre avec de l'alcool, on ajoute une petite quantité de phénol phtaléine et on détermine, à l'aide de la solution demi-normale acide, la quantité de potasse non combinée. En retranchant le nombre de c.c³ d'acides employés de 25, on trouve le nombre de c.c³ de potasse qui ont servi à la saponification de la matière grasse.

Différentes précautions sont à observer; la potasse attaque l'alcool à l'ébullition et diminue faiblement le titre; le même phénomène se produit à froid à la longue.

Il est donc nécessaire de fixer de temps en temps le titre de la solution potassique et, d'autre part, de faire concuremment avec l'essai une expérience à blanc; la perte d'alcalinité dans ce dernier cas s'élève environ à un dixième de centimètre cube.

Pour la préparation de la solution potassique, il faut se servir d'un alcool qui ne brunisse pas par la potasse. Cette solution au moment du besoin doit être amenée à 1/5°.

On ne peut pas pour le titrage de l'alcali non combiné se servir d'acide sulfurique, il se formerait un précipité de sulfate de potasse qui masquerait la réaction finale.

Voici dans un tableau les indices de Koettstorfer déterminés par M.M. Valenta, Allen et Moore.

Noms des huiles.	Valenta	Allen	Moore.
Huile d'Abricot	192.9	"	"
Arachide	191.3	"	196.6
Amande amère	194.5	"	196.6
Coton	195.0	"	"
Pavot	194.7 – 196.1	"	187.9
Olive	191.7	191 – 196	185.2
Colza	177.0	"	"
Ricin	181.0 – 181.5	176 – 178	"
Sésame	190	"	"
Navette	"	175 – 179	183.0
Amande douce	"	"	192.8
Lin	"	189 – 195	195.2
Faîne	"	"	196.05

Procédé de M. M. Benedikt et Ulzer – Détermination des acides de la série ricinolique.
Indice d'acétyle.

Les acides de la série ricinolique $C^n H^{2n-2} O^3$ renferment, outre le groupe COOH, un oxhydrile alcoolique, dont l'hydrogène peut être substitué, par le radical acétyle et former ainsi un éther. C'est sur cette propriété que se basent M. M. Benedikt et Ulzer pour déterminer un indice, propre aux oxy-acides, qu'ils appellent « indice d'acétyle ».

Pour former le composé acétylique, ces chimistes opèrent de la façon suivante :

100 gr. d'huile sont saponifiés avec 70 gr. de potasse caustique en solution alcoolique, dans un ballon auquel on adapte un réfrigérant de Liébig pour condenser les vapeurs alcooliques et les ramener dans le récipient. Après complète saponification, le contenu du ballon est versé dans une grande capsule en porcelaine, dissous dans un litre d'eau et additionné d'acide sulfurique dilué jusqu'à réaction acide. Le mélange est chauffé à l'ébullition jusqu'à ce que l'alcool soit évaporé et que les acides gras surnageant soient complètement limpides. On sépare, au moyen d'un siphon et d'un entonnoir à robinet, les acides gras de l'eau, et on les fait bouillir encore à deux reprises avec chaque fois une nouvelle quantité d'eau. Après le dernier lavage, on les introduit dans un vase en verre qu'on porte à l'étuve, jusqu'à ce que toute l'eau soit séparée, et on les filtre à une température dépassant de 20 à 30° leur point de fusion.

50 gr. de ces acides sont ensuite introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et bouillis pendant 2 heures avec 40 gr. d'anhydride acétique. Au bout de ce temps on ajoute 500 à 600 gr. d'eau chaude et on porte à l'ébullition. Pour éviter les soubresauts, on fait passer un courant d'anhydride carbonique dans le contenu du ballon, ou bien on introduit dans le récipient quelques petits fragments de pierre ponce. Après 10 minutes d'ébullition, on enlève l'eau, soit au moyen d'un siphon, soit au moyen d'un entonnoir à robinet, et on fait bouillir encore à trois reprises différentes, en remplaçant chaque fois par une nouvelle quantité d'eau celle qu'on a enlevé. L'anhydride acétique est très vite décomposée par l'eau chaude ; on peut, du reste, à l'aide du papier bleu de tournesol, s'assurer que tout l'acide acétique est éliminé. On filtre enfin les acides

ainsi acétylés et on passe à la détermination de l'indice d'acétyle. A cet effet, on pèse, d'un côté, 4 à 5 gr. de produit acétylique qu'on dissout dans quelques centimètres cubes d'alcool, et on titre à l'aide d'une solution alcaline alcoolique normale et d'une solution de phénol phtaléine pour déterminer le chiffre de l'acide. D'un autre côté, on pèse 2 à 3 gr. de substance acétylique, à laquelle on ajoute 25 c.c³ de potasse alcoolique normale (pour l'huile de ricin, on peut de suite ajouter 50 c.c³); on saponifie et on détermine l'indice de Koettstorfer, comme il a été dit à cet article. La différence entre le chiffre de Koettstorfer et le chiffre de l'acide sera l'indice d'acétyle.

Le tableau suivant donne les chiffres trouvés par les auteurs:

Acides gras des huiles	Non traités par l'anhydride acétique		Traités par l'anhydride acétique		
	Chiffres de l'acide.	poids moléculaire	Chiffres de l'acide	Chiffres de saponification	Indice d'acétyle
Arachide	198.8	282.2	193.5	196.7	3.4
Coton	199.8	280.8	195.7	212.3	16.6
Chènevis	199.4	281.3	196.8	204.3	7.6
Lin	201.3	278.7	196.6	205.1	8.5
Amande douce	201.6	278.3	196.5	202.3	5.8
Oeillette	200.6	279.7	194.1	207.2	13.1
Noix	204.8	273.9	198.0	205.6	7.5
Olive	197.1	284.6	197.3	202.0	4.7
Ricin	177.4	316.2	142.8	296.2	153.4
Colza	182.5	307.4	178.5	184.8	6.3
Sésame	200.4	279.9	192.0	203.5	11.5

Le procédé a surtout de la valeur dans la recherche de la pureté de l'huile de ricin. Il permet de déterminer quantitativement l'huile ajoutée en fraude, vu que, d'après les auteurs, 5% d'une huile étrangère donne déjà un indice d'acétyle inférieur de 7.5 à celui de l'huile de ricin pure.

Les auteurs publient (Zeitsch. f. Chem. Ind. 1887, n.º 9) une étude très intéressante au sujet des huiles dites oxydées.

L'Angleterre fournit au commerce, sous le nom d'huile de ricin soluble, des huiles oxygénées (« blown oils ») qui se distinguent de l'huile de ricin ordinaire par leur solubilité dans les huiles minérales.

On obtient ces huiles en faisant passer dans l'huile de lin, de coton, de colza, etc..., qu'on chauffe pendant quelques heures d'abord à 120°, puis à 205°, un courant d'air chaud. La solubilité dans l'alcool de ces huiles oxydées est bien plus grande que celle des huiles primitives.

Détermination de la quantité d'acides solides et liquides qui sont contenus dans un mélange d'acides gras fixes.

Pour déterminer dans un mélange d'acides gras fixes le rapport en poids entre les acides liquides et solides, on se base sur la propriété qu'ont les sels de plomb des acides fixes liquides, acides oléique, linoléique, et leurs homologues, d'être solubles dans l'éther, tandis que les sels de plomb des acides palmitique, stéarique, etc -- sont insolubles dans ce véhicule.

L'indice d'iode ne permet pas de déterminer ce rapport, vu qu'une huile, renfermant, par exemple, 60 % d'oléine, fixerait 51.7 d'iode, tandis qu'une huile renfermant autant de linoléine serait capable d'en fixer 115.1. D'après Oudemans (Journal f. prakt. Chemie. 99, 407), on sépare les acides gras suivant la méthode habituelle, on les traite avec un excès de carbonate de soude et on évapore le mélange au bain marie jusqu'à siccité. Le résidu est repris avec de l'alcool absolu bouillant et la solution est filtrée dans un entonnoir à filtration chaude. Après avoir complètement dissout le savon sodique, on ajoute à sa solution un peu d'eau, puis un excès d'acétate de plomb. Les sels de plomb qui se sont précipités sont lavés et séchés d'abord à l'air, puis à l'étuve. Une certaine quantité du sel de plomb ainsi obtenu est pesée, introduite dans un ballon bouché, et extraite à plusieurs reprises avec de l'éther anhydre jusqu'à ce que tous les sels de plomb solubles soient dissous.

La solution éthérée est ensuite évaporée, et le résidu séché à une douce température est pesé.

Oudemans cherche dans son mode de procéder à obtenir une solution de savon complètement neutre; on arrive beaucoup plus facilement au même résultat si on opère d'après Krémel, (Pharmaceutische central-hall, 5, 337).

D'après ce chimiste, 2 à 3 grammes d'acides gras sont introduits dans un ballon à large col, de 100 à 150 c.c³ de capacité, et saponifiés au bain-marie avec une égale quantité de potasse caustique et 10 c.c³ d'alcool à 95°. Lorsque la saponification est parfaite, on ajoute 1 à 2 gouttes de solution de phénol-phtaléine, et on neutralise très exactement à l'aide d'acide acétique. L'alcool est ensuite évaporé, le résidu, dissous dans à peu près 80 c.c³ d'eau chaude, est précipité avec l'extrait de saturne;

en agitant le mélange les savons plombiques se déposent contre les parois du ballon. Après leur complet refroidissement, on filtre le liquide surnageant à travers un filtre de 10 ct. de diamètre et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau chaude. On fait fondre le sel de plomb au bain-marie, après refroidissement, on verse sur le même filtre l'eau qui s'est encore séparée et on porte le ballon avec son contenu, ainsi que le filtre, à l'étuve pour le sécher à une douce température. Les sels de plomb contenus dans le ballon, sont ensuite traités par l'éther et la solution éthérée est filtrée à travers le filtre qui a servi précédemment. Le liquide est reçu dans une capsule tarée, l'éther est évaporé et le résidu séché, d'abord au bain-marie et en dernier lieu sur l'acide sulfurique, puis pesé.

Avec une certaine quantité de ce sel plombique préalablement pesée, on détermine combien ce sel renferme d'oxyde de plomb, la différence de poids entre le résidu de la solution éthérée et la quantité d'oxyde métallique, donne le poids des anhydrides des acides gras liquides. On obtiendra le poids des acides gras eux-mêmes, en ajoutant au poids des anhydrides, le poids de l'eau équivalent à la quantité A d'oxyde de plomb qu'on a trouvée, c'est-à-dire en multipliant A par $\frac{18}{223} = 0.0807$.

Pour la détermination des acides gras solides, on enlève du filtre les sels que celui-ci a retenus, on les introduit dans le ballon et on les décompose à l'aide d'acide chlorhydrique dilué bouillant. Après le refroidissement, on extrait les acides gras avec de l'éther; le résidu de la solution éthérée évaporée, représentera les acides gras solides.

Détermination du rapport des acides palmitique, stéarique et oléique dans un mélange exclusivement composé de ces trois acides.

Détermination de l'acide oléique.

Dans un huile grasse qui ne renferme en fait d'acides fixes que les acides palmitique, stéarique, oléique, on peut encore déterminer le poids de l'acide oléique en se servant de l'indice d'iode.

L'indice d'iode pour l'acide oléique pur est théoriquement 90.07. Les essais ont donné 89.8 à 90.05; chiffres qui correspondent avec le chiffre donné par le calcul.

L'indice d'iode de l'oléine, éther glycérique de l'acide oléique est 86,20. Si on détermine l'indice d'iode d'une huile ou de ses acides gras qu'on aura séparés, et qu'on trouve i comme indice, on pourra,

d'après les formules suivantes, calculer sa teneur en oléine O, et la quantité E d'acide oléique que renferment 100 gr. de cette oléine.

$$O = \frac{100}{86.20} i \qquad E = \frac{100}{90.07} i$$

$$\text{ou} \quad O = 1.1601\, i \qquad E = 1.1102\, i$$

Détermination de l'acide palmitique.

Dans un mélange composé exclusivement d'acide palmitique et d'acide stéarique, on pourra, en déterminant la moyenne du poids moléculaire, trouver par le calcul, le rapport dans lequel ces acides sont représentés.

La même méthode pourra s'appliquer à un mélange d'acides dont les poids moléculaires ne sont pas très rapprochés.

Le poids moléculaire moyen des acides gras peut être déterminé de la façon suivante :

On saponifie 50 gr. d'huile et on sépare les acides gras comme il a été décrite dans la recherche de l'indice de Hehner, 1 à 5 gr. de ces acides sont titrés à l'aide d'une solution alcoolique de potasse et de phénol phtaléine. Le nombre x de centimètres cubes employés à la saponification de 1 gr. d'acide, servira à calculer le poids moléculaire.

Supposons que la solution alcaline ait un titre quelconque, qu'elle soit $\frac{1}{m}$ normale. Si 1 c.c^3 de la solution alcaline équivaut à 0.025 de CO^3Na^2 par exemple, $\frac{1}{m}$ sera $= 0.025 : 0.053 = 0.4717$ et x c.c^3 de la solution normale $\frac{1}{m}$ équivaudront à $\frac{x}{m}$ c.c^3 de la solution normale $\frac{1}{1}$.

Admettons maintenant que a soit le poids moléculaire moyen des acides gras, il faudra pour la neutralisation de a grammes d'acides gras 1000 c.c^3 de solution normale alcaline.

Par conséquent $1 : \frac{x}{m} = a : 1000$,

et par suite $a = \frac{m - 1000}{x}$

Pour la solution demi-normale qu'on emploie très souvent avec avantage $m = 2$ et $a = \frac{2000}{x}$.

De Schepper et Geitel emploient pour ces titrages une solution de potasse caustique dont 10 c.c^3 neutralisent exactement 1 gramme d'acide margarique. Le poids moléculaire de l'acide margarique étant $C^{17}H^{34}O^2 = 270$, 10 c.c^3 de solution normale équivalent à 2.7 d'acide margarique, et pour la solution employée par Schepper et Geitel $m = 2.7$.

A-t-on employé pour la neutralisation d'un gramme d'acides gras x c.c^3 de cette solution, le poids moléculaire de ces acides sera $a = \frac{2700}{x}$

Pour tous ces calculs il faut se souvenir que a ne représente pas le poids moléculaire moyen de tous les acides gras contenus dans l'huile, mais seulement celui des acides insolubles.

L'indice de Hehner indique combien 100 gr. d'huile renferment d'acides fixes.

Si nous désignons de nouveau le poids moléculaire des acides gras par a, si γ représente la quantité de glycérine et φ la quantité d'acide entrant dans la composition d'une partie d'huile, φ sera évidemment le centième de l'indice de Hehner. La saponification des huiles se fait toujours d'après la formule générale

$$C^3H^5O^3R^3 + 3H^2O = 3\,ROH + C^3H^8O^3,$$

R représentant un radical acide.

Or les acides gras sont représentés par $a = ROH$ du second membre de l'équation, la molécule grasse sera donc $C^3H^5O^3R^3$ qu'on peut représenter par $C^3H^2(ROH)^3$ ou $C^3H^2 + 3a$ qui égale $(38 + 3a)$. Le poids moléculaire de la glycérine étant 92 et celui de $3H^2O$ étant $(3 \times 18) = 54$, on peut dire d'après cela que les quantités d'acide et de glycérine que un gramme de matière grasse peut fournir sont exprimés par les formules

$$\varphi = \frac{H}{100} = \frac{3a}{3a+38} \quad — \quad \gamma = \frac{92}{3a+38}$$

Si l'indice de Hehner H est connu

$$a = \frac{38\,H}{3\,(100-H)}$$

Le poids moléculaire moyen des acides gras, tant volatils que fixes, peut être calculé, en supposant de nouveau l'absence d'acide libre et de substances étrangères, d'après l'indice de Koettstorfer.

L'indice de Koettstorfer R indique en milligrammes combien il faut de potasse pour saponifier un gramme d'huile.

De la formule $C^3H^5O^3R^3 + 3H^2O = 3ROH + C^3H^8O^3$, nous déduisons que pour saponifier une molécule grasse $= (3a + 38)$, il faut 3 molécules de potasse caustique $= 3 \times 56.1 = 168.3$, de sorte que

$$1 : \frac{R}{1000} = (3a + 38) = 168.3.$$

De là on pourra déduire la valeur de a.

Revenons à notre mélange d'acides gras, supposons que : a soit le poids moléculaire moyen, trouvé par titrage, de 5 gr. de matière grasse, a' le poids moléculaire de l'un des acides, x la quantité de cet acide, renfermée dans 100 gr. du mélange, a'' et y les chiffres

correspondant au second acide.

$$x + y = 100$$

$$\frac{a'x}{100} + \frac{a''y}{100} = a \quad \text{et de là}$$

$$x = 100 \times \frac{a - a''}{a' - a''}$$

$$y = 100 \times \frac{a - a'}{a'' - a'} = 100 - x$$

Les points de fusion et de solidification pourront ainsi servir à déterminer approximativement le rapport dans lequel sont mélangés les acides palmitique et stéarique. Le tableau suivant donne les chiffres déterminés à ce sujet par Heintz (Ann. Chem. Pharm. 92, 295).

Acide stéarique p. 100	Acide palmitique p. 100	Points de fusion	Points de solidification.
100	0	69°2 C.	0° C.
90	10	67°2	62°5
80	20	65°3	60°3
70	30	62°9	59°3
60	40	60°3	56°3
50	50	56°6	55°
40	60	56°3	54°5
32,5	67.5	55°2	54°
30	70.	55°1	54°
20	80	57.5	53°8
10	90	60°1	54°5
0	100	62°0	—

D'après Léopold Mayer (Chemiker Zeitung, 8, 1667), on pourra, à l'aide de l'indice de Hübl et du poids moléculaire moyen a, déterminer le rapport dans lequel sont mélangés dans 100 parties d'huile les acides oléique, palmitique et stéarique.

Supposons E la teneur en acide oléique obtenue d'après la formule

$$E = 1.1102\, i$$

P et S les teneurs en acides palmitique et stéarique, nous aurons

$$P + S + E = 100$$

$$\frac{282E}{100} + \frac{256P}{100} + \frac{284S}{100} = 4$$

$$\text{d'où } P = 50 \left(\frac{284a}{14}\right) - E$$

Ces dosages ne sont le plus souvent appliqués qu'à l'industrie de l'acide stéarique (fabrication de bougies).

Dosage de la glycérine.

L'opération du dosage de la glycérine produite par la saponification des huiles était, jusqu'à ces derniers temps, très peu satisfaisante et très

incertaine, et qui tenait surtout à la perte de glycérine par volatilisation.

On est arrivé à opérer ce dosage au moyen du procédé inventé par Mr. J. A. Wanklyn, développé ensuite par M. W. Foy et perfectionné enfin par Zsigmondy et Benedikt (Chemiker Zeitung 205, IX, p. 97), Journal of the society of chemical Industry, t. IV. p. 610).

La méthode consiste à saponifier l'huile et à oxyder par le permanganate de potasse en solution alcaline, la glycérine résultant de cette saponification, il se forme de l'acide oxalique, de l'acide carbonique et de l'eau.

$$C^3H^8O^3 + 3O^2 = C^2H^2O^4 + CO^2 + 3H^2O.$$

On détruit alors l'excès de permanganate par un sulfite, on filtre le liquide pour le séparer du bioxyde de manganèse, on acidule la liqueur filtrée au moyen de l'acide acétique et on la précipite par un sel de calcium. Le précipité est de l'oxalate de Ca avec plus ou moins de sulfates, de silice, etc..., par conséquent, on ne peut pas le peser directement. On peut le calciner et du volume d'acide normal nécessaire pour neutraliser les résidus, déduire la quantité d'oxalate qui existait auparavant.

A. Les auteurs recommandent l'emploi de l'alcool méthylique au lieu de l'alcool ordinaire, parceque ce dernier, en présence d'un alcali dans une solution concentrée, est transformé par le permanganate de potasse en acide oxalique.

L'exactitude de cette méthode, dit Mr. A. Allen, a été pleinement confirmée dans mon laboratoire, par des expériences sur des quantités connues d'acide oxalique et de glycérine.

Une autre méthode, facile à exécuter, et qui donne de bons résultats, est l'application du procédé de Koettstorfer.

Nous avons vu dans la saponification d'une graisse par la potasse que 3 molécules de potasse équivalent à une molécule de glycérine.

Ou 168 gr. 3 de potasse équivalent à 92 gr. de glycérine, ou 1 gr. de potasse caustique à 0,547 de glycérine. On se servira de la solution normale ou demi-normale de potasse.

On commence à déterminer, d'après la méthode de Burstyn, qui sera indiquée dans le chapitre suivant, (en employant 5 gr. d'huile), combien il faut de c.c³ de liqueur de potasse, demi-normale ou

normale pour neutraliser les acides libres renfermés dans un gramme de matière grasse. Soit a le nombre de $c.c^3$ employés. Puis avec 5 nouveaux grammes d'huile, on détermine l'indice de Koettstorfer b.

Il faut donc pour saponifier la graisse neutre b - a $cc.^3$ de la solution alcaline n normale employée.

La quantité de glycérine pour cent sera de $G = \int 4.70\ n\ (b-a)$

La glycérine en solution aqueuse peut encore être dosée d'après la densité et l'indice de réfraction de la solution.

Détermination de la quantité d'acide libre contenu dans une graisse.
Degré d'acidité.

C'est le procédé Burstynn modifié qui remplace avantageusement les méthodes employées jusqu'ici.

La valeur d'une huile grasse destinée à l'industrie dépend, comme nous l'avons vu, de la teneur en acides au moment où on l'emploie.

Pour mesurer ce degré d'acidité, on introduit dans un flacon bouché à l'émeri des volumes égaux d'huile à essayer et d'alcool à 90°; on agite fortement et on laisse reposer pendant 2 à 3 jours. L'alcool qui surnage est alors parfaitement clair, il contient les acides gras libres et une faible quantité d'huile. On prélève à l'aide d'une pipette 25 $c.c^3$ de cette liqueur alcoolique, on y ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de teinture de Curcuma et on titre avec une solution normale de potasse caustique. Le passage du jaune au rouge brun se fait avec la plus grande netteté.

Le nombre de $c.c^3$ de la solution potassique employés multipliés par 4, indique combien 100 $c.c^3$ de l'huile en expérience exigent de liqueur alcaline pour la neutralisation des acides libres qu'ils contiennent.

Comme l'acidité de l'huile n'est pas due à un acide unique mais à un mélange d'acides, on ne peut pas transformer en poids le résultat obtenu sans connaître le poids moléculaire de chacun de ces acides.

Le nombre de $c.c^3$ employés à la neutralisation est à considérer comme l'expression de l'acidité de l'huile, on le désigne sous le nom de Indice de Burstynn.

Stohmann a reconnu que l'huile n'était pas débarrassée de ses acides libres entièrement par l'alcool, il évalue à 60% la quantité d'acides restant dans l'huile après cette opération.

Merz (Zeitschrift f. analyt. chemie, 17, 390) propose de dissoudre

les huiles dans de l'alcool, de l'alcool éthéré ou de l'alcool méthylique, et de titrer ces solutions avec une solution alcoolique normale de potasse caustique. Il emploie comme indicateur, le curcuma, Geissler emploie l'acide rosalique, mais il vaut mieux employer la phénol-phtaléine.

L'opération se fait alors d'après Gröger (Dingler's journal), à l'aide de 3 à 5 gr. de matière grasse qu'on tient en suspension dans 25 à 30 c.c³ d'alcool bouillant, on titre à chaud avec une solution alcoolique demi-normale.

D'après Mayer (Dingler's journal), on dissout 2 à 3 gr. dans 20 c.c³ d'éther, on ajoute 10 c.c³ d'alcool, le réactif indicateur, et on titre avec la solution alcaline aqueuse.

La solution alcaline aqueuse a l'avantage d'être plus stable que les solutions alcooliques. Avant chaque opération, il faut établir à nouveau le titre de ces dernières. D'un autre côté, si l'on se sert de la solution aqueuse, on précipite souvent les matières grasses.

Archbutt se sert pour dissoudre les huiles d'alcool méthylique rectifié. Il est évident qu'avant de faire ces essais, il faut s'être assuré que les liquides qui servent à dissoudre les huiles sont neutres, si non, il faut les neutraliser très exactement.

Si les huiles renfermaient encore des acides minéraux, pouvant provenir de leur épuration, on peut, d'après Archbutt déterminer ceux-ci en secouant l'huile avec de l'eau et du méthylorange, séparant la couche aqueuse de l'huile et titrant. Une autre partie est titrée comme à l'ordinaire, la différence entre les deux titres indiquera le degré des acides gras.

Le méthylorange est une substance azotée, matière colorante de la soie. L'eau le dissout avec coloration jaune; au contact des acides la solution devient jaune rouge cramoisi.

Dosage des huiles lourdes minérales, de l'huile de résine et de la colophane dans les huiles du commerce.

Différents procédés:

1° Geissler (Zeitschrifft f. analyt. chemie, 19. 144), et Dalican pèsent directement la partie non saponifiable qui vient surnager la dissolution de savon, mais il en reste toujours en suspension dans le liquide laiteux et les résultats sont trop faibles.

2° Epuisement des solutions de savon par l'éther, la benzine, l'éther de pétrole.

Voici comment opèrent M. M. Allen et Thompson.

5 gr. d'huile sont évaporés dans une capsule avec 25 c.c³ de solution alcoolique de soude caustique à (80 gr. par litre) jusqu'à ce que le produit soit devenu solide; le savon est dissout dans 50 c.c³ d'eau chaude et introduits dans un entonnoir à robinet de 200 c.c³ de capacité, la capsule est encore lavée avec 20 à 30 c.c³ d'eau et la solution additionnée de 30 à 50 c.c³ d'éther, puis fortement secouée. On active la séparation des deux couches par un peu d'alcool, on soutire et on traite encore deux à trois fois par de nouvelles portions d'éther. On distille l'éther et on pèse le résidu.

D'après Nitsche (Dingler's Journal) on saponifie 10 gr. d'huile avec 7 gr. de potasse caustique à 38° Bé et 3 gr. d'alcool à 95°, on ajoute 40 gr. de glycérine à 28° Bé et on extrait avec 100 c.c³ de benzine.

La benzine et l'éther employés doivent distiller au-dessous de 85°. L'emploi de ces deux dissolvants est préférable à l'emploi de l'éther qui dissout un peu de savon. Si on veut avoir un résultat rigoureusement exacte, il faut traiter le résidu de l'évaporation par l'eau chaude et on entraîne de nouveau la portion non soluble.

3° On peut aussi faire l'extraction du savon sec à l'aide de l'éther de pétrole.

M. M. Allen et Thompson saponifient 10 gr. d'huile par la potasse alcoolique et dissolvent le savon dans de l'alcool méthylique, ils ajoutent 5 gr. de bicarbonate de soude par petites portions et 50 à 70 gr. de sable pur et sec; ils épuisent la masse desséchée dans un appareil de Soxhlet avec de l'éther de pétrole qui, évaporé, donne un résidu qu'on pèse. Ces messieurs ont trouvé que l'huile d'olive renfermait 0.75 % de substances non saponifiables:

Huile de Colza 1.00 %

——— Coton 1.64 %

4° Emploi de l'indice de Koettstorfer.

Si l'indice pour une huile pure est K, par exemple, et qu'il soit h pour une huile qu'on examine, on a

$$G = 100 - \frac{100\,h}{K}$$

Nitsche opère sur les acides gras préalablement séparés. Il sépare d'un côté en saponifiant 10 gr. d'huile et en décomposant le savon par

les acides dilués, les acides gras et les hydrogènes carbonés, et détermine l'indice de ce mélange. D'un autre côté, il débarrasse les acides gras des hydrocarbures et détermine l'indice des acides seuls. Il conclut d'après cela à la teneur en hydrocarbures.

Pour la détermination quantitative de la Colophane dans un mélange d'acides gras et de résines, la méthode la plus recommandable a été préconisée par Hübl et Stadler.

50 Centigr. à 1 gr. du mélange résineux sont chauffés au bain-marie dans un flacon bouché, avec 20 c.c³ d'alcool jusqu'à complète solution, puis neutralisés très exactement à l'aide de potasse ou de soude caustique avec phénol-phtaléine. On transvase le liquide, on lave le flacon et on étend à 200 c.c³. On ajoute alors à cette solution du nitrate d'argent jusqu'à ce que tout le savon soit précipité. On recueille le précipité à l'abri des rayons solaires, sur un filtre, on le lave à l'eau distillée, on sèche à 100° et on épuise dans un appareil de Soxhlet avec de l'éther sulfurique. Si l'opération a été bien conduite, l'éther sera coloré en jaune ou en brun clair, jamais en brun foncé. Dans ce dernier cas, il faudrait filtrer l'extrait éthéré, le secouer avec l'acide chlorhydrique dilué et le séparer de nouveau dans un entonnoir à robinet. On filtrera pour enlever un peu de chlorure d'argent tenu en suspension dans le liquide, on lavera l'entonnoir et le filtre avec un peu d'éther, on évaporera avec précaution et on pèsera la résine séchée à 100°.

Troisième partie.

Monographie des huiles.

Énumération succinte des procédés d'extraction et de préparation industrielle des huiles végétales.

— Extraction. —

Les procédés d'extraction se réduisent à quatre principaux.

Le premier par expression à froid se pratique dans le nord sur une grande échelle pour les graines oléagineuses, et dans le midi pour les produits similaires, olives, etc... Ce procédé donne l'huile dite vierge ou de 1re pression, on la nomme encore huile de froissage ou de fleur. Ces huiles sont clarifiées par filtration sur des doubles tissus en laine.

Le second procédé diffère du précédent par action de la chaleur, on chauffe la masse soit avant la première pression soit avant la seconde. On obtient des huiles dites de rebat ou de refait qui possèdent une saveur plus prononcée, âcre, et rancissent plus promptement.

Le troisième procédé repose sur la solubilité des huiles dans l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole, le sulfure de carbone. On n'emploie aujourd'hui dans l'industrie que le sulfure de carbone qu'on purifie facilement au moyen de plusieurs procédés, entr'autres le suivant dû à Mr. Delcominète, notre estimé professeur de pharmacie galénique.

Dans une cornue ou appareil distillatoire on place :

10 gr. de bi-chlorure de mercure,
1000 gr. d'huile d'olive ou d'amande douce,
10 Kilogr. de sulfure de carbone.

On distille au bain-marie, il passe un sulfure de carbone possédant une odeur éthérée et volatil sans résidu.

L'industrie applique surtout ce procédé d'extraction à l'épuisement des tourteaux.

Le quatrième procédé dit de fermentation plus particulier à l'huile d'olive sera décrit au paragraphe des falsifications de cette sorte.

Purification des huiles.

La purification des huiles comprend leur épuration, leur désinfection, leur décoloration ou blanchiment. J'ajouterai un procédé pour dérancir une huile rance.

Epuration. — Mr. Lontsoudie épure les huiles par le sulfure de carbone. Mr. Rudolf Wagner traite les huiles brutes de Colza et de Navette par 1.50 % de chlorure de zinc, fait passer un courant de vapeur d'eau et agite avec de l'eau avant la filtration. Thénard traite les huiles par 1, 2, 3 % d'acide sulfurique à 60°. B, les lave à l'eau et les filtre sur de la sciure de bois, un perfectionnement consiste à les faire digérer avant la filtration avec de la craie pulvérisée et délayée en bouillie épaisse.

Dans les provinces rhénanes, l'huile est battue avec de l'acide sulfurique, saturée à la chaux, décantée et filtrée sur charbon. — On met aussi l'huile en contact avec du tourteau pulvérisé et sec dans des tonneaux, on agite tous les jours pendant 5 à 6 jours; 50 Kilos de tourteaux clarifient en tout 200 hectolitres d'huile.

Nombre d'autres procédés sont aussi employés, je ne cite que les plus importants.

Désinfection. — On enlève aux huiles leur odeur en ajoutant 3 % de fécule, chauffant à l'ébullition pendant plusieurs heures jusqu'à dégagement complet d'odeurs infectes (Suscher de Nuremberg). En faisant passer dans l'huile un courant de vapeur d'eau surchauffée (Würtz & Vilm).

A Rouen, on emploie la vapeur d'eau et l'acide sulfurique avec filtration sur noir animal.

M. M. Girardin et Preisser recommandent l'emploi du chlorure de chaux, la filtration au charbon et l'exposition au soleil.

Décoloration. — Mr. Brunner propose de faire une émulsion de l'huile avec une solution concentrée de gomme, et d'incorporer du charbon animal jusqu'à consistance pâteuse, dessécher à l'étuve à 100°, réduire en poudre et épuiser par l'éther de pétrole ou le sulfure de carbone qu'on distille ensuite. Ce procédé m'a réussi pour décolorer l'huile de Coton. — A la Grande Villette, on filtre les huiles sur un charbon de schiste. L'action des rayons solaires est utilisée pour décolorer les huiles de lin préalablement filtrées sur noir animal.

L'action du chlore naissant ou gazeux, de quelque façon qu'on le produise, et l'action d'une solution aqueuse de permanganate de potasse sont aussi utilisés pour le blanchiment des huiles.

Dérancissement des huiles.

Débarrasser une huile rance de ses produits de décomposition, de façon à lui rendre ses propriétés organoleptiques, physiques et chimiques premières, voilà le problème tel qu'il faut le poser et le résoudre. Dans l'industrie, une huile rance est lavée avec de l'eau bouillante, puis avec une solution légèrement alcaline et ensuite avec de l'eau. On obtient une huile possédant encore l'odeur particulière des huiles rances, on utilise cette huile pour la fabrication des savons. On a proposé l'addition d'éther nitrique qui masque en effet l'odeur de l'huile, mais ne lui enlève rien de ses produits de décomposition.

Ayant à dérancir une huile, voici le procédé que j'ai employé, lequel donne de bons résultats, mais n'est pas d'une application industrielle et commerciale bien pratique :

L'huile est battue à deux reprises avec de l'eau bouillante qui enlève la glycérine ; puis après repos, dans un ballon de 4 litres de capacité chauffé au bain-marie, on place 2 litres d'huile et 1 litre d'alcool à 90°, on agite et on chauffe à la température de l'ébullition de l'alcool. Lorsque l'ébullition de l'alcool a durée deux à trois minutes, on retire le ballon et on agite aussi vivement que possible, de façon à épuiser l'huile dont les acides gras libres sont solubles dans l'alcool bouillant. On verse le tout dans un entonnoir à robinet, dont les parois sont garnies d'un serpentin ou réservoir dans lequel circule un courant d'eau à 80°. On opère par ce moyen la séparation de l'huile et de l'alcool. L'huile subit un second puis un troisième traitement. On réunit l'alcool et on le distille pour séparer les acides gras.

L'huile est portée à l'étuve où elle séjourne pendant quelques jours à la température de 60 à 80°, au bout de ce temps elle a perdu son odeur rance. – On peut constater par agitation de quelques grammes avec de l'alcool bouillant qu'elle ne possède plus de réaction acide.

P. Girard.

Huiles non siccatives.

Huile d'Olive.

L'huile d'olive extraite par expression du fruit de l'olivier d'Europe, Olea Europea, (famille des Jasminées), est la plus estimée de toutes les huiles comestibles et occupe le premier rang dans l'industrie, dans le commerce et dans l'économie domestique, par sa qualité supérieure, et par son abondance, qui cependant ne la met pas à l'abri des fraudes multiples dont elle est l'objet.

Le fruit de l'Olea Europea est une drupe ovale, longue de 1 à 3 cent. au plus, coloré lorsqu'il est mur en pourpre foncé et remarquable par la grande quantité d'huile grasse que renferme sa partie charnue ou sarcocarpe qui, à maturité, en contient environ 70 % avec 20 % d'eau. Avant sa maturité le fruit est comme les autres parties de la plante, riche en mannite qui disparait à mesure que l'huile se forme. L'olive mûre ne contient plus de mannite, celle-ci s'étant transformée en huile grasse (D. Luca).

Le noyau de l'olive et son amande fournissent également une huile qui, le plus souvent, pour ne pas dire toujours, est mélangée à l'huile du sarcocarpe.

Les variétés d'oliviers sont assez nombreuses, de là une variété assez considérable d'huiles qui ont des caractères assez rapprochés pour qu'à certains points de vue de l'analyse on puisse les considérer comme identiques, tandis que certains procédés nous permettent de les différencier. En général la meilleure huile est celle qui est produite par des arbres qui ont végété dans des terres calcaires, au contraire ce sont les arbres cultivés dans des terres substantielles, grasses et humides qui donnent les huiles les moins estimées.

Le bassin français de la Méditerranée, les côtes d'Espagne, l'Italie et le Portugal sont les pays de production désignés.

La production moyenne de l'Italie est estimée à plus de 1.500.000 hectolitres, représentant une valeur de 2.800.000 livres Sterling.

En France, la production moyenne ne dépasse pas 250.000 hectolitres représentant 30 millions de francs.

Préparation industrielle.

Suivant le mode d'extraction, le fruit de l'olivier fournit des huiles de qualités diverses. L'huile de première expression à froid est dite huile vierge, elle rancit difficilement et est recherchée pour graisser les rouages d'horlogerie.

L'huile de 2e pression préparée à chaud est l'huile comestible. Les huiles de Nice sont les plus estimées, puis viennent celles d'Aix, de Gênes, de la Toscane et de la province de Barri, près de Naples.

On appelle huiles lampantes ou à brûler des huiles de seconde qualité clarifiées par le repos, destinées à l'éclairage, au graissage des machines, à l'industrie des savons de choix. Elles nous viennent d'Espagne et d'Algérie; celles d'Italie sont expédiées en Angleterre, Allemagne et Russie.

Les huiles Sottochiari ou sous-claires constituent la partie inférieure à la couche de dépôt des huiles précédentes. Les meilleures viennent des environs de Naples et servent à la fabrication des savons.

Les huiles tournantes sont des huiles lampantes dites de Calabre ou de Mogador, qui ont la propriété de se dissoudre entièrement dans les lessives alcalines; on les nomme aussi huiles fermentées. Ces huiles sont devenues acides par le temps et on les obtient en abandonnant pendant plusieurs années des huiles d'olive de bonne qualité dans d'énormes piles en ciment. Elles servent au lavage des laines, et surtout dans la teinture en rouge d'Andrinople. L'importation en France de ces huiles, d'un prix élevé, est peu considérable; quelques huiles d'arachide jouissent aussi de la propriété dite tournante.

On appelle huiles de fabrique des huiles d'olive de qualité inférieure employées troubles au sortir du moulin et sans clarification préalable. On les utilise à la fabrication des savons; cette sorte provient de la Corse, l'Algérie, de la Tunisie, la Sicile, l'Espagne, le Maroc. L'Algérie nous fournit des huiles de fabrique dont nous faisons d'excellentes huiles lampantes; il en est de même de celles d'Espagne dont l'importation est minime.

Les huiles de ressence ou huiles lavées sont extraites du marc d'olive, pour le lavage. La pulpe est boyée et l'huile entraînée par un courant d'eau chaude. Les huiles d'Enfert ou d'Infect sont

vertes, pâteuses, avec odeur marquée, servent comme les huiles de ressence à la fabrication des savons. Ces huiles, de qualité inférieure, sont aujourd'hui données par l'extraction au sulfure de carbone.

Conservation des huiles d'olive. — Les grecs battaient l'huile rance avec de la cire blanche fondue dans l'huile et du sel grillé encore chaud, puis ils fermaient les vases avec du plâtre.

Dans les pays oléifères, on emploie de grandes jarres en terre vernissées à l'intérieur et fermées hermétiquement, ou encore des citernes carrées à parois d'ardoises, bien cimentées et dont on ferme exactement l'ouverture.

La température des celliers où on place les jarres ne doit pas être trop élevée. Les fûts ont l'inconvénient de donner à l'huile une odeur et une saveur désagréables; les estagnons ne présentent pas cet inconvénient, mais il faut écarter avec soin les récipients en cuivre ou en zinc qui sont attaqués par l'huile à froid.

Blanchiment. Quand on veut blanchir une huile d'olive, on agite pendant quelques minutes

900 gr. d'huile
120 gr. d'eau
1 gr. 20 permanganate de potasse;

On laisse reposer pendant quelques heures dans un endroit assez chaud et on filtre.

Moschini expose l'huile à la lumière du soleil pendant un mois, au bout de ce temps elle est décolorée, sa densité n'est pas modifiée, elle ne se colore plus en vert, mais en jaune, quand on la traite par acide sulfurique à $D = 1.63$; il en est de même avec d'autres réactifs de coloration. Elle est cependant encore concrétée par les vapeurs nitreuses, mais cette propriété disparait si l'action de la lumière est prolongée en vases couverts pendant 2 à 3 mois. Elle est acide et contracte une odeur et une saveur rances.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'olive est transparente, très fluide, elle a une saveur douce; elle est tantôt incolore, tantôt jaune pâle, jaune verdâtre, jaune d'or.

Densité = 0.9153 (Massie) à 15° C.

Viscosité = 21.6 à 15° R.

Solubilité dans l'alcool absolu = 36 gr. pour 1000 d'alcool.
Essai de Maumené, acide sulfurique = 42° C.
Essai au protochlorure de soufre = 52° C.
Point de congélation = + 2 à + 6 avec cristallisation en houppes flottantes ou isolées dans une masse liquide.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° = 0.640

Indice de réfraction à + 21° = 2,4671 (Torchon).

Déviation du plan de polarisation = 0° 6. Degré saccharimétrique

Chauffé, elle répand une odeur de fraises, entre en ébullition à 328° et le thermomètre s'élève jusqu'à 394°. Elle conduit 675 fois ~~moins~~ bien l'électricité que les huiles végétales.

P.F. des acides gras = 26°5 à 28°5 — P.S. des acides gras = 23°5 à 24°6.

Propriétés chimiques.

R. Poutet. – Décolore l'huile d'olive et la transforme en une masse solide cassante et sonore.

R. Diésel – Color. vert ou vert clair, passe au jaune citron et au jaune doré au bout de 12 heures.

R. Barbot – Décoloration et solidification complètes.

R. Heydenreich – Color. jaune citron puis verdâtre

R. Penot – Tache vert pré avec stries brun jaune

R. Behrens – Color. jaune clair puis chamois.

R. Calvert – Acide sulfurique D = 1.53 – Color. vert pâle

R. Hauchecorne – L'huile reste avec sa couleur primitive ou peu changée.

R. Massie – 1re op. Color. de l'huile : blanc jaunâtre ou verdâtre
Acide non coloré.
2e op. Color. vert clair plus ou moins mélangé de jaune paille.

R. Audoynaud – Color. vert franc

R. Brullé – Teinte jaune légèrement verdâtre.

Indice d'iode – Hübl 82.8 – Moore. 83 – Merckling 79.7 à 82.5
Morawski 86.1 – Girard 82.50.

Indice de brome – = 0,500 à 0,544 – Levallois – malgré cet écart de chiffres dû aux différentes espèces d'huiles d'olive expérimentées par Mr Levallois à la Station agronomique de Nice, cet indice est précieux car toutes les autres

huiles ont des indices plus élevés, à l'exception de l'huile d'arachide, mais la solution alcoolique de savon d'huile d'arachide se prend en masse à 15° C, ce qui n'a pas lieu avec le savon d'huile d'olive.

Indice de Koettstorfer = Valenta 191.7. Allen 191 à 196 - V. R. Moore 185.2.

Indice d'acétyle = 4.7

Falsifications et moyens de les déceler.

On falsifie couramment les huiles d'olive comestibles
par l'huile de Sésame, par l'huile de Coton, par l'huile d'Arachide, par l'huile d'Oeillette, par l'huile de Moutarde, par l'huile de Cameline.

Moins souvent à cause du prix presque aussi élevé par les huiles de Noix et de Faine.

Les huiles d'olive de qualité inférieure servant à l'industrie ou à l'éclairage sont falsifiées par les huiles de résine, les huiles lourdes de houille et la colophane, dont la présence est facilement démontrée en suivant la méthode de recherche exposée plus haut, (analyse quantitative, tableau synoptique).

Elles sont encore falsifiées par les huiles de Lin, de Colza et de Navette. Les mélanges de glucose et de miel peu fréquents sont toujours trouvés au moyen de la solubilité de ces corps dans l'eau.

Huile de Sésame. - Le réactif de Behrens donne une coloration vert pré vif qui brunit de plus en plus.

Le réactif de Mastée, 1re op. est très caractéristique par la coloration de l'acide en rouge safran.

Réactif Baudouin - Agiter 2 c.c³ d'huile à essayer avec 10 c.c³ d'acide chlorhydrique de D = 1.18 dans lequel on a préalablement fait fondre 0.05 à 0.10 de sucre candi; s'il y a de l'huile de Sésame, on aura une coloration rouge intense - 2 % peuvent être décelés.

Pour donner à la réaction de l'acide chlorhydrique sucré toute l'exactitude désirable, réaction contestée souvent quand on est en présence d'huile d'olive ayant dissout une partie de la matière colorante contenue dans la partie aqueuse qui s'écoule en même temps que l'huile de la pulpe du fruit, soumise à l'action de la presse, il vaut mieux opérer sur les acides gras libres de l'huile de Sésame, desséchés à 110°.

Par ce moyen les causes d'erreurs sont complètement écartées de cette réaction si précieuse.

Huile de Coton. L'oxyde de plomb naissant, procédé Labiche donnera une coloration rouge orangé vif.

Le procédé E. Millian donnera une réduction de nitrate d'argent au contact des acides gras de l'huile de coton. Les réactifs Hauchecorne, Brullé, l'acide azotique pur donneront dans le cas de la présence de cette fraude une coloration brune caractéristique.

Huile d'Arachide — Opérer la séparation de l'acide arachidique par le procédé Renard.

Les procédés Barbot, Behrens, l'indice d'iode plus élevé, l'indice de brôme nous permettront de reconnaître sûrement la présence de l'huile d'arachide.

Huile d'Oeillette — L'élévation de température produite par l'addition d'acide sulfurique (Maumené), le point de congélation considérablement abaissé, nous mettront sur la trace de l'huile d'œillette, qui donne une coloration rose chair et pas de solidification par le procédé Poutet, une teinte chamois pâle sans solidification par le réactif de Barbot, une teinte rose chair qui devient chocolatée par le réactif Behrens, une teinte abricot clair sans coloration d'acide 1re op. et une teinte rouge vif 2e op. par le procédé de Massie, un abaissement des P.F. et P.S. des acides gras, une élévation de l'indice d'iode, de l'indice de brôme, de l'indice d'acétyle.

L'Elaïomètre de Gobley et l'alcoomètre de Gay-Lussac servent à la déterminer quantitativement.

Huile de Moutarde. — Falsifie quelquefois l'huile d'olive dont elle se rapproche par certaines propriétés physiques — Il faudra avoir recours pour trouver cette fraude aux indices de brôme et d'iode qui sont élevés, aux colorations chamois par les réactifs de Diésel et de Barbot, à la production d'une auréole bleuâtre qui précède une coloration noirâtre sale du réactif Heydenreich, à la teinte verte du réactif de Behrens et à la coloration vermillon que lui donne le réactif Hauchecorne. Enfin une réaction caractéristique est la couleur brun sale que leur communique la réaction de Mr Labiche par l'oxyde de plomb naissant.

Huile de Cameline – Cette huile qui possède une odeur de choux qu'on broie entre les mains est désinfectée pour falsifier l'huile d'olive – On appliquera pour sa recherche en outre de l'élévation du degré de Maumené et des indices de brôme et d'iode, ainsi que l'abaissement du point de congélation, les réactions données par les procédés Diésel, Barbot, Heydenreich, Behrens et on la distinguera des huiles de Noix et de Faîne dont les réactions sont à peu près identiques, au moyen de la teinte chocolat mélangée de rouge par transparence que lui communique le réactif de Behrens.

Huile de Noix – Décelée par l'élévation du degré de Maumené, l'abaissement considérable du point de congélation, la coloration vermillonnée donnée par les procédés Poutet, Diésel, Barbot, Hauchecorne, l'élévation de l'indice d'iode et de l'indice de brôme, la coloration rouge de l'huile sans coloration d'acide, 1re op. et jaune, 2e op. par le procédé de Massie, l'abaissement des P.F. & P.S des acides gras.

Huile de Faîne. – Décelée par la constatation du degré de Maumené qui sera élevé, du point de congélation qui sera abaissé. Les réactifs Poutet, Diésel, Barbot, Heydenreich, Hauchecorne, Massie, donnent des colorations vermillonnées ou rouge vif. Il en est de même avec le réactif Brullé, procédé qui est caractéristique, car l'huile de faîne seule donne du vermillon vif. Les indices d'iode et de brôme seront élevés.

Huile de Navette. – L'odeur et la saveur de l'huile d'olive sont altérées par l'huile de Navette qui élèvera le degré de Maumené et abaissera faiblement le point de congélation. Le réactif Barbot donne une coloration chamois et une consistance plus ou moins liquide; le réactif de Behrens donne une coloration verte, le réactif de Hauchecorne, une teinte vermillon, le réactif de Massie une teinte rouge orangé puis jaune rougeâtre. L'indice d'iode sera élevé ainsi que celui de brôme. Les P.F. et P.S. des acides gras seront abaissés.

Huile de Colza – Cette fraude produira l'élévation du degré de Maumené, des indices d'iode et de brôme, l'abaissement du point de congélation de l'huile et des P.F. & P.S. des acides gras; donnera une coloration vert mélangée de jaune qui passe à l'orangé au bout de 12 heures avec le réactif de Diésel, une teinte vermillonnée et une consistance de miel par le réactif Barbot; coloration rouge orangé avec le réactif Heydenreich, une teinte grisâtre avec l'acide sulfurique à D = 1.53,

procédé Calvert; une teinte vermillon avec le réactif de Hauchecorne, et rouge orangé avec le 1er réactif de Massie.

En 1885, le Journal l'Union Pharmaceutique indiquait : Prenez 10 gr. d'huile à essayer, saponifiez dans une capsule de verre avec une solution alcoolique de potasse exempte de soufre et agitez avec une spatule d'argent qui devient noire.

Ce procédé n'a pas de valeur quoiqu'en dise Mr. Merkling; les huiles de Crucifères ne donnent pas régulièrement cette réaction, et en outre, on peut avoir affaire à des huiles qui ont été contenues dans des tonneaux soufrés ou lavées avec des lessives contenant du soufre, ou encore à des huiles extraites par un sulfure de carbone mal rectifié.

Huile de Lin. — Une petite quantité de cette huile suffira pour élever le degré de Maumené, les indices d'iode et de brome, et abaisser le point de congélation de l'huile fraudée. On obtiendra en outre une coloration verte virant au brun chocolat avec le réactif de Diésel; une coloration jaune citron vif brunissant avec le réactif Barbot; une coloration rouge vif avec le réactif Heydenreich; une coloration brun-noir intense avec le réactif Penot; une color. chocolat avec le réactif Behrens, vermillon avec le réactif Hauchecorne et rouge cerise sans coloration de l'acide, 1er réactif de Massie, et rouge orangé avec le 2e réactif.

Huile d'amande douce.

L'huile d'amande douce est retirée par expression des amandes douces et des amandes amères, fruits de l'amygdalus communis, famille des Rosacées, variété dulcis L. pour les premières, et variété amara L. pour les secondes. Ces deux fruits sont employés séparement, mais l'huile retirée des amandes amères est un produit qu'on substitue à l'huile d'amande douce; toutes deux ont les mêmes propriétés. Le tourteau d'amandes amères est traité ensuite par l'eau pour l'extraction de l'essence.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'amande douce est fluide, a une couleur jaune clair ambré une saveur agréable; elle est sans odeur.

Densité = 0,9183 à 15°C. d'après Massie.

Viscosité à 15°R = 16°6.
Solubilité dans 1000 d'alcool absolu = 39 grammes.
Degré de Maumené = 53°5 C.
Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 47° C.
Point de congélation − 10° C.
La correction à faire subir à la densité pour un variation de température de 1° C. en plus ou en moins = 0,695.
Indice de réfraction à +16° = 1,4721, à +21° = 1,4697 d'après Torchon.
Déviation du plan de polarisation = −0°7 en degrés saccharimétriques.
P.F. des acides gras = +14° C. − P.S. des acides gras = +5° C.
Propriétés chimiques.
R. Poutet − Décoloration complète et consistance de miel coulant à +18°.
R. Diésel − Décoloration de l'huile qui prend une teinte citron faible au bout de 12 heures.
R. Barbot − Agit comme celui de Poutet.
R. Penot − Tache vert pré qui se forme à la partie inférieure de la couche d'huile avec stries brun jaune plus ou moins vif dans l'épaisseur.
R. Behrens − Teinte vieux rose à fleur de pêcher qui brunit.
R. Hauchecorne − Pas de coloration nouvelle.
R. de Massie − 1re op. Pas de coloration de l'huile ni de l'acide.
2e op. Donne une coloration blanche.
R. Labiche − PbO naissant donne une couleur orangée semblable à celle donnée par le coton, mais qui n'est manifeste qu'au bout d'une demi-heure.
R. de Brullé − Couleur ambrée plus ou moins forte se rapprochant de la couleur primitive.
Indice d'iode = 78.4 − Hübl − 98.4, R. Moore.
98.4 − Merckling − 98.85 Girard.
Indice de brôme − 0,644 Girard
Indice de Hehner = 96.2 (West Knight)
Indice de Koettstorfer = 195.4 (Valenta)
Indice d'acétyle = 5.8 (Benedikt)

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile d'amande douce peut être falsifiée

Par l'huile d'Arachide
Par l'huile de Sésame
Par l'huile de Faîne
Par l'huile de Noix
Par l'huile d'Oeillette.
Par l'huile de Coton
Par l'huile de Colza
Par l'huile d'Abricot.

Les falsifications par les huiles de Faîne et de Noix sont les moins fréquentes par suite de leur prix élevé et de leur saveur particulière et perceptible.

L'étude de ces falsifications suppose que nous avons reconnu que l'huile est exempte des produits étrangers signalés au chapitre de l'analyse qualitative.

Huile d'Arachide. — Si cette huile est la seule falsification présente, le degré de Maumené sera abaissé; quant au point de congélation de l'huile, il sera sensiblement relevé. La caractéristique la plus certaine sera donnée par les P.F. & P.S. des acides gras qui sont très bas pour l'huile d'amande douce, P.F. = 14, P.S = 5 et très élevés pour l'huile d'arachide. Le procédé Renard ainsi que la recherche de l'indice de brôme nous assureront la présence de la fraude en permettant le dosage. Les réactions de colorations différentes de celles de l'huile d'amande douce seront données par les réactifs de Barbot, teinte vermillonnée. — Behrens, teinte brunâtre — Massie, teinte abricot clair sans coloration de l'acide.

Huile de Sésame. — Pour découvrir cette fraude, l'élévation du degré de Maumené, du point de congélation, des P.F. & P.S. des acides gras donneront des indications déjà certaines, en outre, les indices de brôme et d'iode seront plus élevés. Quant aux réactions de coloration elles seront très caractéristiques, sans recourir à tous les procédés examinés, je citerai seulement la coloration vert intense que prend l'huile de sésame avec le réactif de Behrens, la coloration particulière rougeâtre donnée par le réactif Baudouin, acide chlorhydrique sucré, la coloration rouge safran donnée à l'acide nitrique dans l'emploi du 1er réactif de Massie et la coloration vermillon donnée par le réactif Hauchecorne.

Huile de Noix — La fraude par cette huile se reconnaîtra à

à l'élévation de l'indice d'iode et de brôme, à l'abaissement du degré de Maumené, du point de congélation de l'huile et des P.F. & P.S. des acides gras.

Le réactif Poutet donnera une coloration rose chair ou vermillonnée avec consistance plus ou moins épaisse. Les réactifs Diésel, Barbot, Behrens, Hauchecorne, Massie, Brullé donneront une coloration vermillonnée plus ou moins vive.

Huile de Faîne – Les considérations ci-dessus relatives aux indices d'iode et de brôme sont à noter pour cette huile; il en est de même pour les essais de Maumené et du point de congélation. Ici, le P.F. des acides gras, ainsi que le P.S. seront élevés.

Quant aux réactions de coloration, elles ne diffèrent de celles données par l'huile de noix que par l'application du réactif de Behrens qui donne pour les deux huiles une teinte vermillonnée virant au chocolat avec l'huile de noix et au rouge brun avec l'huile de Faîne, tandis que l'huile d'amande douce donne avec le même réactif une coloration vieux rose qui brunit.

Je répèterai ici que la fraude de l'huile d'amande par ces deux dernières existe plutôt en théorie d'analyse qu'en pratique commerciale.

Huile d'Oeillette – L'huile d'amande douce fraudée par l'huile d'œillette est un produit qu'on substitue très souvent pour ne pas dire toujours à l'huile pure. C'est une falsification facile à reconnaître par l'élévation sensible pour la moindre quantité du degré de Maumené, des indices d'iode et de brôme et l'abaissement du point de congélation de l'huile. Le réactif Poutet donnera une coloration plus ou moins vermillonnée et une consistance plus ou moins liquide; la coloration sera également vermillonnée avec les réactifs Massie et Brullé.

Lipowitz indique de prendre :

1 p. de chlorure de chaux,

1 p. d'eau et de mêler et agiter

avec 8 p. d'huile d'amande pure.

Il y aura séparation en deux couches, l'une composée d'huile claire et blanchie par le chlorure, l'autre est un mélange opaque de chlorure et d'huile. Quand l'huile est fraudée par l'huile d'œillette dans la proportion de 1/8 seulement, il reste un savon

attaché aux parois du vase dans lequel se fait l'expérience.
Huile de Coton — Cette fraude sera décelée sûrement au moyen de la réduction de l'azotate d'argent par les acides gras de l'huile, procédé Er. Milliau; par la coloration brun foncé que lui communique l'addition d'acide nitrique à D = 1.38 ou l'application des réactifs Hauchecorne et Brullé. Les réactifs de Diésel et de Massie donneront également des réactions caractéristiques qui pourront être complétées par l'abaissement du point de congélation de l'huile, l'élévation de l'indice d'iode et des P.F. et P.S. des acides gras.

Huile de Colza — Dans le cas présent, l'indice d'iode sera plus élevé, même pour une petite quantité d'huile ajoutée. Les P.F. et P.S. des acides gras varient également.

Le réactif de Poutet donne une teinte rose chair, consistance plus fluide. le réactif Diésel donne une teinte verte qui brunit et passe à l'orangé au bout de 12 heures. La teinte est vermillonnée avec le réactif de Barbot; l'application du procédé Heydenreich donnera des stries rouges et par agitation du brun goudron de Norwège, il en sera de même avec le réactif Penot qui donnera immédiatement du brun noir. Le réactif Behrens donnera une teinte verdâtre, le réactif Massie une teinte rougeâtre et de même avec le réactif Hauchecorne.

Huile d'Abricot — La fraude la plus commune avec l'huile d'œillette est la substitution de l'huile d'abricot (ou de noyaux, expression commerciale) à l'huile d'amande douce pure.

L'abaissement très sensible du point de Congélation, du degré de Maumené, moins sensible, les indices d'iode et de brome élevés nous indiquent déjà la fraude. Les réactifs Poutet et Barbot donnent une teinte vermillonnée avec consistance plus fluide; les réactifs Heydenreich et Penot donnent, soit des stries, soit une coloration rouge qui virent au brun. Il apparait une teinte vermillonnée avec le réactif Hauchecorne et une teinte rouge groseille avec celui de Massie. Enfin il y a une réduction faible par le nitrate d'argent agissant sur les acides gras, procédé Milliau.

Mr. Nicklès conseille de prendre 12 gr. d'huile, de les agiter avec 1 gr. 50 de chaux hydratée; puis de chauffer au bain-marie, filtrer

à chaud rapidement afin d'obtenir que la matière onctueuse due à l'huile d'abricot reste en dissolution, le liquide huileux filtré se trouble et blanchit à mesure que le refroidissement fait des progrès, car cette même opération faite avec d'autres huiles et l'huile d'amande douce ne donne pas cette précipitation de matière onctueuse par le refroidissement.

Huile de Sésame.

L'huile de sésame fournie par la semence qui porte le nom du jugeoline, fruit du Sesamum orientale, famille des Bignoniacées, a pris une véritable importance commerciale, dans l'industrie alimentaire, où elle est employée soit pure, soit pour frauder les huiles d'un prix plus élevé, telles que les huiles d'olive, d'amande douce, de noix, de Noisette et de Faine.

L'huile de sésame, la meilleure pour la consommation, est donnée par les sésames du Levant, venant de l'île de Formose et de l'Inde anglaise, qui importent en France 90 millions d'hectolitres par an. Le centre de la fabrication de l'huile est à Marseille. Les sésames rendent 30 p. % par une première expression à froid, huile extra fine, 10 % par une seconde expression avec aspersion d'eau froide - huile fine - 10 % par une 3e expression à chaud, huile ordinaire.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile de sésame est liquide, sans odeur, saveur douce faible, analogue à celle du Chènevis; elle possède une couleur jaune.

Densité à 15° C. = 0,922.5 d'après Massie.

Solubilité dans 1000 p. d'alcool absolu = 41 gr.

Degré de Maumené = 68° C.

Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 52°5 C.

Point de congélation = − 5° C.

La correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° C en plus ou en moins est = 0,624.

Indice de réfraction = 1.4703 à + 21° C d'après Torchon.

La déviation du plan de polarisation est assez variable.

Mr. Bishop, en 1884, donnait exprimée en degrés saccharimétriques

	Sésame ancien	+ 3°1
	Sésame à chaud	+ 7°2
	Sésame 1878	+ 4°6
	Sésame 1882	+ 3°9
Autre échantillon	Sésame 1882	+ 9°
	Sésame des Indes 1884	+ 7°7

L'échantillon que j'ai soumis à l'expérience m'a donné une déviation = à + 5° sacch.

P.F. des acides gras = 26° C. P.S = 22°3.

Chauffée, l'huile de Sésame commence à bouillir à + 100°; de + 150° à + 215°, elle devient de plus en plus pâle, mais reprend pourtant une partie de sa couleur naturelle par le refroidissement. Si on continue à chauffer, le thermomètre monte jusqu'à + 394°, d'où il redescend successivement à + 390° + 385° + 376° + 373°. A partir de 300° l'huile se colore de plus en plus, devient jaune, brunâtre foncé. Enfin, refroidie, elle laisse voir à la lumière oblique un reflet très visible de couleur vert serin (Dr Pohl).

Propriétés chimiques.

R. Poutet – Color. vermillonnée, pas de solidification.

R. Diésel – Vert clair qui passe au jaune citron et au brun jaunâtre au bout de 12 heures.

R. Barbot – Color. vermillonnée, consistance de miel.

R. Heydenreich – Stries rouges, on obtient une coloration goudron végétal si on agite avec une baguette de verre.

R. Penot – Brun noirâtre.

R. Behrens – Color. vert pré foncé caractéristique.

R. Hauchecorne – Color. vermillon

R. Massie – 1re op. – jaune orange avec coloration de l'acide en rouge safran.

2e op. – rouge cerise pour la masse entière

R. Labiche avec PbO naissant – Couleur orangée analogue à celle donnée à l'huile de coton mais plus lente à se manifester.

R. Er. Milliau – (réduction de l'azotate d'argent par les acides gras). Les acides de l'huile de Sésame réduisent bien moins et moins promptement que ceux de l'huile de coton.

R. Brullé – ambré fort
Indice de Hehner = 95.86 (Beusemann)
Indice de Koettstorfer = 190.00
Indice de Reichert = 0.35 (Medicus et Scherer)
Indice d'acétyle = 3.4 (Benedickt)
Indice d'iode = 106.0 (Hübl) – 102.7 (Moore)
102.0 (Merkling) – 105.14 (Girard)
Indice de brôme = 0.695 (Levallois)

Dans une éprouvette graduée, on verse 10 c.c³ d'huile de Sésame chauffée à 10 ou 20°, on y fait tomber avec précaution 4 gouttes d'acide sulfurique, on agite vivement pendant quelques minutes puis on ajoute 4 gouttes d'acide nitrique et on agite de nouveau. Si l'huile de Sésame est pure, elle prend une teinte vert foncé qui passe rapidement au rouge groseille; si elle est falsifiée cette coloration ne se produit pas.
R. Baudouin – Ce réactif consiste à agiter 2 c.c³ d'huile de Sésame avec 1 c.c³ d'acide chlorhydrique de D = 1.18 dans lequel on a préalablement fait fondre 0.05 à 0,10 de sucre candi; il se produit immédiatement une coloration rouge intense caractéristique de l'huile de Sésame. (voir l'huile d'olive fraudée par huile de sésame)

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de Sésame d'un prix relativement peu élevé n'est pas souvent falsifiée, mais est plutôt employée comme falsification. On ne peut lui substituer que des huiles sans odeur et de saveur très faible.

Elle peut être fraudée

Par l'huile d'Oeillette	Par l'huile de Coton,
Par l'huile d'Arachide	Par l'huile de Moutarde

Huile d'oeillette – La présence de l'huile d'oeillette dans l'huile de Sésame élèvera le degré de Maumené, et abaissera considérablement le point de congélation de l'huile. Le réactif de Behrens donnera une teinte verte mélangée de rose ou de vermillon qui brunira. Le réactif de Brullé donnera aussi une teinte vermillonnée qui trahira la présence de l'huile d'oeillette.

L'indice d'iode et surtout celui de brôme seront bien plus élevés et les P.F. et P.S. des acides gras des mélanges seront abaissés.

Huile d'Arachide. – L'application du procédé Renard et la recherche de l'indice de brôme suffiront à trouver la présence de la fraude. Il y aura abaissement du degré de Maumené. Quant aux réactions de coloration, elles ne sont pas nombreuses mais peu importantes après les premières indiquées, le réactif Behrens donnera une teinte verte mélangée de brun qui foncera de plus en plus.

Huile de Coton – Cette huile qui possède avec les procédés de Labiche (PbO naissant) et de Er. Milliau, (réduction de l'azotate d'argent par les acides gras), des réactions similaires, se reconnaîtra néanmoins à la vigueur et à la rapidité des colorations qui paraissent lui être propres.

Les P.F. et P.S. des acides gras du mélange seront plus élevés. Le degré de Maumené et le point de ~~solidification~~ congélation seront abaissés ainsi que l'indice de brôme; c'est le réactif Brullé qui donnera la caractéristique, en produisant une coloration brun noirâtre intense, à défaut d'albumine pour la constitution de ce réactif; l'acide azotique à 40° B donnera la même réaction, mais plus lente si on opère à froid.

Huile de Moutarde – Cette huile qui est ajoutée moins fréquemment que les autres à l'huile de Sésame, est décelée par l'abaissement du degré de Maumené et de l'indice d'iode, l'élévation du point de congélation et de l'indice de brôme.

Quand le réactif Labiche, qui doit donner une coloration rouge orangée donnera cette coloration mélangée de teintes brunes ou chocolat clair, on conclura à la présence de la fraude, il faut attendre une heure pour que la réaction soit nette. Le réactif Brullé donnera une couleur orangée plus ou moins vive, et le réactif Heydenreich pourra donner une auréole bleue caractéristique de l'huile de moutarde pure.

Huile d'Arachide.

L'huile d'Arachide est extraite de l'arachide ou pistache de terre (Arachis hypogaea), famille des Légumineuses. Mr Virengue, Professeur de chimie, à Montpellier, a, le premier, extrait de ce fruit une huile

grasse, assez douce pour qu'elle pût être livrée à la consommation.

Depuis cette époque, elle est répandue dans le commerce des huiles, que la plupart du temps elle falsifie ou substitue. Cette huile a un pouvoir éclairant plus grand que l'huile d'olive. Les graines exprimées à froid donnent l'huile de bon goût, environ 30 %, puis la pression à chaud donne 10 % d'une huile jaune qui possède une saveur de haricots verts et une odeur désagréable. Le tourteau, s'il n'a pas subi une température trop élevée, fournit une matière amylacée qui est utilisée en Espagne dans la pâtisserie et qui, mélangée à du cacao, donne un chocolat nourrissant, mais pas de première qualité. L'exportation des côtes occidentales d'Afrique à Marseille est évaluée à 70 millions de Kilogr. par an, dont la valeur est de 26 à 27 millions de francs.

Propriétés organoleptiques et physiques.

Obtenue à froid, cette huile est presque incolore ou légèrement colorée en jaune citron et inodore.

Densité à + 15° C = 0.9171 (Massie)

Solubilité dans 1000 p. d'alcool absolu = 66 gr.

Degré de Maumené = 44°

Degré d'échauffement produit par le protochlorure de soufre = 45°

Point de congélation = − 7° C.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° C = 0,655.

Indice de réfraction à + 21° = 1.4695 (d'après Torchon)

Déviation du plan de polarisation = 0°4 en degrés saccharimétriques d'après Bishop (variable)

P.F. des acides gras = 33°5 C. — P.S. = 31° C.

Propriétés chimiques.

R. Poutet — Color. jaune orangé, consistance d'axonge.

R. Diésel — Le mélange blanchit et passe à la teinte citron faible.

R. Barbot — Color. vermillonnée, consistance de miel.

R. Heydenreich — Jaune verdâtre qui devient vert brunâtre.

R. Penot — Tache verte qui se forme à la partie inférieure de la couche huileuse avec stries brun-jaune plus ou moins vif.

R. Behrens — Color. jaune-brun foncé

R. Hauchecorne — L'huile reste incolore.

R. Massie — 1re op. Color. abricot clair sans color. de l'acide
2e op. Rouge abricot.
R. Brullé — Couleur ambrée.
Indice d'iode = 103.0 (Hübl) - 87.4 (Moore) - 98.3 (Merckling)
95.5 à 96.9 (Morawski et Demski) 98.22 (Girard)
Indice de brôme = 0.530 (Levallois)
Indice de Hehner = 95.86 (Bensemann)
Indice de Koettstorfer = 191.3 (Valenta)
Indice d'acétyle = 3.5 (Benedikt)

La présence de l'acide arachidique a permis à Mr. Renard en 1871, d'établir un procédé de valeur indiscutable pour le dosage de l'acide arachidique; ce procédé exposé dans la 2e partie de ce travail, est d'une utilité certaine dans l'analyse qualitative et quantitative de l'huile pure et ses mélanges.

Une particularité qui a aussi sa valeur analytique se trouve dans la recherche de l'indice de brôme; la solution alcoolique de savon étendue à 50 c.c³ se prend en gelée à la température ordinaire quand on agit sur de l'huile pure, il est évident qu'à ce degré de dilution ou un degré moindre, la prise en gelée ayant lieu, on affirmera la présence d'huile d'arachide.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile d'arachide d'un prix peu élevé ne donne pas lieu à de nombreuses falsifications. Elle est fraudée par addition ou substitution
d'huile de Coton
— id — d'Oeillette
— id — de Sésame

Huile de Coton — Cette fraude amènera une élévation du degré de Maumené, des P.F. et P.S. des acides gras, de l'indice de brôme.
Les réactions de coloration sont très nettes; le procédé Hauche ... donne du vermillon qui brunit, le procédé Brullé donne une coloration brun foncé, le procédé Labiche une coloration rouge orangé manifeste et enfin l'application du procédé Ern. Milliau est également caractéristique.
Huile d'Oeillette — Une élévation très grande du degré de Maumené et de l'indice de brôme, et un abaissement aussi grand du point de congélation de l'huile des P.F. et P.S. des acides gras indiqueront déjà à quelle fraude

on a affaire. L'application des réactifs de coloration Hauchecorne et Brullé seront les seuls qui, par leur coloration vermillon qu'ils donnent à l'huile d'œillette, assureront la fraude.

Huile de Sésame — Ici les réactions de coloration peuvent suffire, en appliquant le réactif Behrens, coloration vert intense, le réactif Baudouin avec acide chlorhydrique sucré, coloration rougeâtre particulière, le réactif Massie, coloration jaune orangé de l'huile, et rouge safran de la couche acide. Pour plus de précision et suivant les besoins de l'analyse, il n'est pas inutile de dire que le degré de Maumené sera plus élevé ainsi que l'indice de brome.

Huile de Coton.

L'huile de Coton s'extrait des graines du cotonnier bombace ou Gossypium usitatissimum, famille des Malvacées.

Depuis quelques années, cette huile expédiée d'Amérique qui, à elle seule en produit plusieurs millions d'hectolitres, a envahi le commerce européen. Son prix très bas, sa couleur mixte entre celles de nos huiles les plus importantes, sa saveur et son odeur presque nulles en ont bientôt fait un produit de substitution et de fraude, qui s'est étendu jusqu'aux beurres, elle est entrée dans certaines industries et ses propriétés quelque peu siccatives sont utilisées.

L'huile de coton brutte, telle que la fournit la pression des semences à chaud, est de couleur rouge brun foncé vue en grande masse, et jaune rougeâtre vue sous une faible épaisseur. On purifie cette huile, on la décolore, on la clarifie par les procédés que j'ai indiqués dans la première partie de ce travail. Cette huile ainsi purifiée et décolorée est encore susceptible d'une bonification, en la congelant, en la soumettant à l'action de la presse, on la destéarine, et on obtient une ~~huile~~ huile d'hiver qui ne se congèle qu'à — 12°.

Ces deux dernières sortes peuvent être employées couramment pour les usages domestiques.

Propriétés physiques.

Densité à 15° C. = 0,9230 d'après Massie.

Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 64 gr.
Degré de Maumené = 55°C.
Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 49° C.
Point de congélation = — 12°.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° C = 0.629.
Déviation du plan de polarisation = — 1° (Girard)
P.F. des acides gras = 38°C — P.S = 35° C.
Propriétés chimiques.
R. Poutet — Color. jaune orangé, consistance d'axonge.
R. Diésel — La couleur de l'huile brunit.
R. Barbot — Color. vermillonnée.
R. Heydenreich — Stries brunes avec coloration brun noirâtre.
R. Penot — Color. brun mélangé de terre de Sienne.
R. Behrens — Color. rouge brun.
R. Hauchecorne — Color. rouge vif qui brunit rapidement.
R. Massie — 1re op. color. brun rougeâtre et color. ou non de l'acide suivant qu'elle est plus ou moins épurée.
2e op. — Color. rouge orangé.
R. de Labiche — Paraît être particulier à l'huile de coton qu'il peut déceler dans de faibles proportions et à laquelle il communique une teinte rouge orangé apparaissant rapidement, tandis que cette même couleur se manifeste lentement pour d'autres huiles et avec des proportions plus élevées.
R. Ev. Milliau — Paraît aussi être particulier à l'huile de coton dont il peut déceler 3 ou 4 %, tandis que l'huile d'abricot et l'huile de sésame, réduisant aussi l'azotate d'argent, ne peuvent être trouvées qu'avec 20 & 25 %.
R. Brullé — Caractéristique de l'huile de coton par la coloration brun noir qu'il lui communique: cette réaction peut se faire à froid ou à chaud pour accélérer, avec de l'acide azotique pur à 40° B.
Indice d'Iode = 106 (Hübl) — 108.7 (W. R. Moore) — 110.9 à 111.4 (Morawski & Demski) — 108.74 (Girard)

Indice de brome = 0.645 (Levallois)
Indice de Koettstorfer = 195 (Valenta)
Indice d'acétyle = 16°6.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de Coton, je l'ai dit plus haut, est un produit de substitution, et ne peut être falsifiée à cause de son prix peu élevé. On peut cependant trouver sous ce nom, des mélanges d'huile de coton et d'huile d'arachide - ou d'huile de Coton et d'huile d'oeillette, mais je crois, très rarement.

Dans le cas où on aurait donné à l'acheteur un de ces deux mélanges, ou substitué à l'huile demandée l'une des deux huiles citées; il serait très facile de s'apercevoir de la fraude. Si l'huile vendue comme huile de coton ne donne pas les réactions de coloration indiquées, c'est qu'on lui aura substitué l'huile d'arachide ou l'huile d'oeillette, que nous savons caractériser; si l'échantillon donne la réaction de l'huile de coton, on vérifiera si la fraude existe à l'aide du degré de Maumené, qui sera abaissé dans le cas de la présence de l'huile d'arachide, et, élevé, avec l'huile d'oeillette; à l'aide du point de congélation qui sera ou élevé, ou abaissé dans les mêmes cas - On y cherchera l'huile d'arachide par le procédé Renard, ou par l'indice de brome, caractéristique certaine. Le réactif de Poutet par la coloration vermillonnée donnée au mélange, qui sera plus ou moins liquide suivant les proportions d'huiles, indiquera la présence de l'huile d'oeillette.

Huile de Noisette.

Retirée par expression à froid de l'amande du Corylus avellana L. famille des Cupulifères; arbuste répandu dans les bois de nos régions et cultivé aussi dans nos jardins. On retire jusqu'à 60 % d'huile fine qui est peu consommée à cause de son prix élevé; elle est utilisée dans la pratique pharmaceutique et en parfumerie où elle est l'objet de falsifications ou de substitutions continuelles par des huiles sans odeur et parfumées artificiellement.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile de Noisette possède une couleur jaune dorée d'une limpidité parfaite, odeur et saveur très franches des noisettes.

Densité = 0,9170 à 15°C. d'après Massie.

Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 83 gr.

Degré de Maumené = 38°C.

Degré d'échauffement au contact du protochlorure de soufre = 43°C.

Point de congélation = -20°C.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1°C = 0,620.

Déviation du plan de polarisation = -0°3 - Deg. sacch.

P.F. des acides gras = +25°5 - P.S. = +22°5 (Girard).

Propriétés chimiques.

R. Poutet - Décoloration et consistance solide - analogie dans ce cas à l'huile d'olive.

R. Diésel - Décoloration puis recoloration en citron faible.

R. Barbot - Color. vert clair qui devient blanc jaunâtre et solidification.

R. Heydenreich - Jaune citron qui devient verdâtre.

R. Pénot - Tache verte qui se forme à la partie inférieure de la couche huileuse avec stries jaunes en suspension.

R. Behrens - Color. vermillon qui devient rouge brun.

R. Hauchecorne - Pas de coloration.

R. Massie - 1re op. Pas de coloration de l'huile ni de l'acide.
2e op. Masse blanche.

R. Brullé - Color. ambrée.

Indice d'iode = 87.88 (Girard)

Indice de brome = 0.561 (Girard)

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de Noisette est souvent l'objet de substitutions.

Par l'huile d'Olive — Par l'huile de Coton
Par l'huile de noix — Par l'huile de Sésame
Par l'huile d'abricot — Par l'huile d'œillette
Par l'huile d'arachide

Huile d'Olive - Les réactions de coloration de l'huile de Noisette et de l'huile d'olive se confondent souvent, si on suppose une substitution

par l'huile d'olive, on pourra appliquer ceux des réactifs de cette dernière les plus concluants.

L'abaissement considérable du point de congélation sera dans ce cas la caractéristique de la fraude. En faisant chauffer quelques c.c.³ d'huile à 200°, on perçoit très bien une odeur agréable de Noisette ou une odeur de fraise si on a affaire à de l'huile d'olive.

Huile de Noix – La substitution peut être supposable dans ce cas – mais la falsification n'atteindrait pas son but pratique.

En chauffant l'huile comme je viens de l'indiquer et en prenant le degré de Maumené qui sera très élevé dans ce cas, on sera déjà assuré sur la nature de l'huile substituée.

Le réactif Poutet qui donnera une coloration vermillonnée et pas de solidification – le réactif Barbot qui agira de la même façon, les réactifs Diésel, Heydenreich, Hauchecorne, Massie, Brullé, donneront tous des colorations rouge vermillon qui assureront certainement la présence de l'huile de Noix sans qu'il soit besoin d'avoir recours aux méthodes compliquées.

Huile d'abricot – Cette huile et les suivantes peuvent entrer à titre de falsification, ou de substitution, ce qui est plus rare, dans l'huile de Noisette. Si l'échantillon ne possède pas les propriétés les plus saillantes énoncées, on aura recours aux réactifs de coloration tels que le R. Poutet, qui donnera une coloration vermillonnée et une consistance plus fluide; le R. Barbot qui agira de même; le R. Heydenreich donnera des stries rouge orangé, puis brun noir par agitation; il en sera de même avec le réactif Penot. On aura du vermillon avec le réactif Hauchecorne et du rouge cerise ou rouge groseille avec le réactif Massie. De plus, l'action de PbO naissant (procédé Labiche) donnant une teinte rouge orangé assurera la présence de la fraude.

Huile d'arachide – Le degré de congélation de l'huile et le degré de Maumené étant élevés, il suffira de chercher l'indice de brome et d'appliquer le procédé Renard pour être absolument certain de la présence de cette huile comme fraude.

Huile de Coton – Pour trouver cette fraude, on constatera que le degré de Maumené sera très élevé relativement à celui de l'huile

de Noisette qui est le plus bas de la série. On n'aura pas de peine ensuite à prouver la présence de l'huile de coton par l'application des procédés Diésel, Hauchecorne, Brullé, Levallois et Er. Milliau, qui tous, dans ce cas, caractériseront l'huile de Coton.

Huile de Sésame – Ici encore, des réactions de coloration suffiront, on pourra y joindre la connaissance du degré de Maumené et du point de congélation de l'huile qui seront élevés. Le réactif Behrens, le réactif Baudouin, particulier à l'huile de Sésame, le réactif de Massie avec la coloration de l'acide, les réactifs Hauchecorne et Levallois au besoin assureront la falsification par cette huile.

Huile d'Oeillette – On constatera tout d'abord une élévation considérable du degré de Maumené pour la moindre quantité d'huile, il en sera de même pour l'indice d'iode et l'indice de brome; les procédés Poutet et Barbot nous donneront des colorations assez mélangées, mais pas ou peu de solidification; celui de Massie donnera une couleur rouge abricot, et ceux des Hauchecorne et Brullé des colorations vermillonnées ou orangées.

Huile de Faîne.

Le hêtre de nos forêts (fagus sylvatica) de la famille des Cupulifères, tribu des Quercées, porte un fruit qui a la forme d'un involucre épineux contenant deux akènes à section transversale triangulaire, dont les trois nervures paraissent être ailées, se sépare à la maturité en quatre valves qui laissent tomber les akènes vulgairement appelées faînes. La faîne enveloppe une ou deux amandes qui ont la forme de l'akène et qui contiennent, une, de 15 à 20 % d'une huile douce, non siccative, un peu âcre lorsqu'elle est récemment extraite de fruits non murs, et qui perd cette âcreté avec le temps. Cette huile, d'une saveur agréable, remplace sur nos tables l'huile d'olive, mais est peu utilisée.

L'année 1888 a été particulièrement favorable au développement et à la maturité de la faîne, et depuis longtemps on n'en avait récolté autant. La faîne étant tombée au mois d'octobre, les paysans des contrées riches en hêtres, vont dans la forêt et ramassent le fruit

qu'ils font ensuite sécher jusqu'en Janvier ou Février; à cette époque ils le portent à l'huilerie ou vendent leur récolte pour en extraire l'huile par simple pression. Le rendement est de 15 à 20 % et le tourteau contient encore 10 % d'huile qu'il est facile d'extraire par le sulfure de carbone comme je l'ai fait lorsque j'ai dû préparer moi-même cette huile pour chercher ses réactions caractéristiques.

En Alsace le boisseau se paie de 2 à 3 francs dans les bonnes années, et fournit de 2 à 2 lit. ½ d'huile; il faut ajouter à cela le prix de fabrication, pour avoir le prix de l'huile qui est d'environ 2f. à 2f.50. Ce prix peut subir des fluctuations suivant la contrée et l'année. Quoiqu'il en soit, l'huile de faîne est une huile de luxe pour la table, dans certains pays et son défaut d'abondance provoque la substitution par l'huile d'olive, ou la falsification

Par l'huile d'Oeillette
Par l'huile d'Arachide.
Par l'huile de Coton,
Par l'huile de sésame,
Par l'huile d'abricot,

En outre elle sert à falsifier l'huile d'olive et l'huile d'amande douce (voir huile d'olive et huile d'amande douce, Monographie).

Propriétés physiques.

Densité = 0,9205 à 15°C. d'après Massie.
Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 44 gr.
Degré de Maumené = 65°C.
Degré d'échauffement produit par le protochlorure de soufre = 50°C.
Point de congélation de l'huile = −17°5
Déviation du plan de polarisation = −0°8 (Girard)
Inactive d'après Peters.
P.F. des acides gras = 24° − P.S. = 17°

Propriétés Chimiques.

R. Poutet − Color. rose chair mélangé d'orangé avec précipité de grumeaux mesurant après 24 heures la moitié du volume total.
R. Diésel − Color. vermillonnée.
R. Barbot − Color. vermillonnée, pas de solidification.
R. Heydenreich − Stries rouge vif et color. brun noirâtre par agitation.

R. Penot — Tache vert pré formée à la partie inférieure de la couche huileuse avec stries brun rouge.
R. Behrens — Color. vermillon vif qui devient rouge brun.
R. Hauchecorne — Donne une color. vermillon vif ; même à froid.
R. Massie — 1re & 2e op. Rouge cerise, pas de color. de l'acide.
R. Brullé — Color. vermillon vif.
Indice d'iode = 104.39 (Girard)
Indice de brôme = 0.652 (Girard)
Indice de Hehner = 95.16
Indice de Koettstorfer = 196.25

Falsifications et moyens de les déceler.

Nous venons de voir quelles sont les falsifications possibles, voyons les moyens pratiques pour le reconnaître.

Huile d'Oeillette — La présence de cette huile élèvera le degré de Maumené — Si on prend les P.F. & P.S. des acides gras, on constatera que le point de fusion sera abaissé, tandis que le P.S. restera le même. L'indice de brôme et l'indice d'iode seront considérablement élevés et de toutes les réactions de coloration, pas une n'est applicable pour distinguer la fraude, l'huile de faîne ayant partout ou les mêmes colorations, ou des colorations tranchées qui marquent celles de l'huile d'oeillette.

Huile d'Arachide — Les réactifs colorants ne nous indiquent rien pour le cas présent et pour les raisons énumérées plus haut. Mais, l'élévation du degré de Maumené et du point de congélation de l'huile, la connaissance de l'indice de brôme et l'application du procédé Renard affirmeront la présence de l'huile d'arachide.

Huile de Coton — Ici, au contraire, c'est aux réactifs colorants qu'il faudra avoir recours : Le réactif Beyrent donnera du brun immédiat mélangé au vermillon de l'huile de faîne. Le réactif de Mr ~~Labiche~~ Labiche avec PbO naissant, et celui de Mr Er. Milliau seront dans ce cas tout à fait caractéristiques. On pourra constater l'élévation des P.F. & P.S. des acides gras qui sont très élevés pour le coton — de même que l'abaissement du degré de Maumené et l'élévation du point de congélation.

Huile de Sésame — Dans ce cas, le point de congélation de l'huile

sera élevé, il en sera de même pour les P.F. & P.S. des acides gras, l'indice de brôme sera abaissé. Le réactif de Behrens conservera son action et donnera une coloration vert pré mélangée au vermillon de l'huile de faine. Le réactif de Baudouin garde toute sa valeur et toute sa netteté n'ayant pas d'action sur l'huile de faine. Le réactif de Massie sera aussi caractéristique par la coloration de l'acide. Enfin le procédé Labiche avec PbO naissant donnera une coloration rouge orangé plus ou moins vive.

Huile d'abricot. - Si l'huile de faine est falsifiée par cette huile, on constatera que le degré de Maumené est abaissé ainsi que le point de congélation de l'huile, l'indice d'iode et l'indice de brôme seront élevés. Quant aux réactions de coloration, elles sont toutes marquées par celles de l'huile de faine, la seule possible et caractéristique est produite par le procédé Labiche, qui donne avec l'huile d'abricot une coloration rouge orangé, laquelle ne se produit pas avec l'huile de faine.

Huile d'amande d'abricot.

Depuis quelques années on falsifie l'huile d'amandes douces par l'huile dite de noyaux. Cette huile est variable suivant les pays, quant à son extraction qui porte sur les amandes des noyaux de pêches ou des noyaux d'abricots. La plus généralement employée est celle qu'on retire des amandes d'abricot, fruits de l'armeniaca vulgaris, famille des Rosacées.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'amande d'abricot, appelée communément huile d'abricot, est fluide, ne possédant qu'une couleur faible et quelque peu rosée; vue à la lumière oblique elle paraît verdâtre - vue par transparence en masse cette couleur verdâtre est mêlée de rose très faible, la saveur peu prononcée, son odeur presque nulle.

Densité = 0,9185 à 15°C (Massie)

Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 43 gr.

Degré de Maumené = 46°C.

Degré d'échauffement par le protochlorure de soufre = 47°C.

Point de congélation — Encore liquide à — 20°C.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température du 1°C = 0.696.
Déviation du plan de polarisation — inactive.
P.F. des acides gras = liq. à temp. ord. — P.S. = liq. à temp. ordinaire

Propriétés chimiques.

R. de Poutet — Color. vermillonnée sans solidification.
R. Diésel — Le mélange devient blanc, puis orangé et jaune orangé après 12 heures.
R. Barbot — Color. vermillonnée sans solidification.
R. Heydenreich — Stries rouges - Color. brun noir par agitation.
R. Penot — color. brune mélangée de terre de Sienne brûlée.
R. Hauchecorne — Vermillon.
R. Massie — 1re op. Rouge cerise sans coloration de l'acide
2e op. Rouge groseille
R. Brullé — Color. ambrée forte.
R. Labiche — Color. rouge orangé, longue à se manifester.
R. Er. Milliau — Réduit faiblement le nitrate d'argent.
Indice d'iode — 100.0 (Hübl) — 99.77 (Girard)
Indice de brome — 0.666
Indice de Koettstorfer — 192.9 (Valenta)

M^r. Nicklès indique un procédé pour caractériser l'huile d'abricot, basé sur la présence de la matière onctueuse que cette huile renferme: On prend 12 gr. d'huile et on les agite avec 1 gr. 50 de chaux hydratée; on chauffe au bain-marie ou autrement avec la précaution de rester au-dessous de 100°; enfin, on filtre à chaud, soit dans une étuve, soit dans un entonnoir à filtration chaude, afin d'obtenir que la matière onctueuse reste en dissolution: le liquide huileux filtré se trouble et blanchit à mesure que le refroidissement fait des progrès. Cette précipitation se produit aussi, mais très faible avec les huiles d'œillette, arachide, Chènevis, Noix, Lin, et pas du tout avec les huiles d'olive et de Colza.

Falsifications.

L'huile d'abricot est une huile peu connue dans le commerce à l'état de pureté, et d'une consommation relativement minime. Tout

la valeur de cette huile est dans la fraude des sortes qui ont un prix élevé, telle que l'huile d'amande douce. C'est donne comme adultérant qu'il faut la considérer, et si par hasard on avait affaire à une huile d'Abricot soi-disant pure, pour y déceler des fraudes, il suffirait de constater que ses propriétés ne correspondent pas à celles qui sont énumérées, et rechercher d'une part, les substitutions possibles, c'est-à-dire

L'huile d'Arachide — L'huile de Coton.
L'huile d'œillette. — L'huile de Sésame.

Rien n'est si facile de démontrer la présence de l'huile d'arachide au moyen du procédé Renard et de l'indice de brôme. L'huile de Coton a des réactions différentes indiquées par les procédés Doutet, Diésel, Behrens, Brullé, par action de l'acide azotique à froid; et enfin par les procédés Labiche et Er. Milliau. L'huile d'Oeillette y sera décelée par l'élévation considérable du degré de Maumené, de l'indice d'iode et de l'indice de brôme, par le réactif Brullé qui donne une coloration rouge orangée. L'huile de Sésame se trouvera facilement dans le mélange par ses réactions caractéristiques, de Behrens, de Baudouin, à l'acide chlorhydrique sucré, et de Massie, avec coloration de l'acide en rouge safran.

Huile de Colza.

Le Brassica campestris, famille des Crucifères, donne une graine connue sous le nom de graine de Colza, qui fournit à l'expression 35 à 40 % d'huile.

C'est dans le nord de la France que l'industrie de l'huile de Colza atteint son développement complet.

Usages – L'huile de Colza, la plus estimée des huiles à brûler, sert à l'éclairage, à la fabrication des savons verts, dans le foulage des étoffes de laine et la préparation des cuirs.

Propriétés organoleptiques.

Cette huile possède une odeur légèrement piquante et une saveur qui la rend impropre à l'alimentation. Elle perd sa couleur et sa combustibilité au contact de l'air.

Propriétés physiques.
Densité = 0,914.2 à 15° C. d'après Massie.
Elle doit marquer zéro à l'aléomètre de Laurot, construit spécialement pour reconnaître la pureté de cette huile.
Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 20 gr.
Elle dissout le soufre et le phosphore.
Degré de Maumené = 58° C.
Degré d'échauffement avec le protochlorure de soufre = 47°
Point de congélation = − 6°25.
La correction à faire pour une variation de température de 1° C est 0,687.
Indice de réfraction à + 16° C d'après Torchon = 1.4721.
" à + 21° " = 1.4697.
Déviation du plan de polarisation exprimée en degrés saccharimétriques = − 2°1 (Bishop), 0°8 (Girard)
P.F. des acides gras = 16°5 — P.S. " = 18°.
Propriétés chimiques.
R. Poutet — Color. vermillonnée sans solidification.
R. Diésel — Color. vert clair qui brunit et passe à l'orangé après 12 heures.
R. Barbot — Color. rouge orangé, et consistance mielleuse.
R. Heydenreich — Color. rouge brun qui donne une teinte goudron végétal par agitation avec une baguette de verre.
R. Penot — Color. brun noir.
R. Behrens — Color. vert qui passe au chocolat et s'empourpre en brunissant.
R. Hauchecorne — Color. vermillon.
R. Massie — 1re op. Color. rouge orangé brun, pas de color. de l'acide.
2e op. jaune rougeâtre.
R. Brullé — Ne change pas la couleur de l'huile.
Indice d'iode — 100.0 (Hübl) - 99.3 (Merckling) - 96,3 à 99.02 (Morawsky & Demsky) - 99.91 (Girard)
Indice de brôme = 0.640 (Valenta)
Indice d'acétyle = 6.3.
A plusieurs reprises on a démontré la présence du soufre dans l'huile de Colza; voici les travaux de M. Schneider de Leipzik et ceux

de Mr Mailho. Avant de les exposer, je dois ajouter que j'ai cherché en vain à obtenir les résultats indiqués sur plusieurs échantillons, un seul, le moins pur, a indiqué une légère réduction du nitrate d'argent, quand un autre échantillon que j'ai retiré du tourteau par le sulfure de carbone et qui ne possédait ni l'odeur ni la saveur de ce dernier, même à 50° a donné lieu à réduction annoncée. Cette réaction pour la recherche de l'huile de Colza n'est donc pas caractéristique.

Mr O. Schweinninger, en examinant une nombreuse série d'huiles de crucifères remarqua que ces huiles, si on s'en rapporte à l'analyse faite d'après la méthode de Liébig, ne renfermaient pas de soufre, et conclut avec Benedikt, de Vienne, qu'en général il n'y a pas de soufre dans les huiles de crucifères.

Procédé Schneider, de Leipzik — Mélanger une partie d'huile à deux parties d'éther et ajouter 30 gouttes d'une solution alcoolique de nitrate d'argent. Agiter et laisser reposer à l'ombre : la couche inférieure se colore en brun, puis en noir s'il y a beaucoup d'huile de Colza, s'il y en a peu, la coloration n'apparait qu'après 12 heures.

Procédé Mailho — On fait bouillir l'huile avec une solution de potasse, on filtre et on traite la solution par l'acétate de plomb et le nitrate d'argent. Cette solution noircit, s'il y a de l'huile de Colza.

Si à une deuxième portion de la solution filtrée, on ajoute du nitrocyanure de potassium ou de sodium dans un verre de montre, et à distance, dès que le contact a lieu, la solution passe du violet au pourpre. Mr Van Kerkhoff a proposé l'emploi du permanganate de potasse pour reconnaître les falsifications de l'huile de Colza. Il recherche la quantité d'huile exprimée en volume qu'il faut pour décolorer 1 c.c³ d'une solution titrée de permanganate de potasse.

Voici les résultats obtenus :

15 c.c³ de solution sont décolorés par	3 c.c³ 21	d'huile de Colza
id.	1 c.c³	d'huile de Lin
id.	1 c.c³ 01	d'huile de Cameline
id.	3 c.c³ 21	d'huile de Navette

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de Colza, outre les falsifications provenant de l'addition de résines, d'huiles lourdes de houille ou d'huiles de résines, que nous

supposons déterminées par la méthode analytique exposée plus haut, peut encore contenir des huiles de poissons, de baleine et de l'acide oléique. Les huiles végétales qui la falsifient généralement sont

L'huile de Lin — L'huile de Navette
L'huile de Cameline — L'huile de Coton
L'huile d'Oeillette

L'acide oléique pourra être entrainé par l'alcool à froid; le résidu examiné à part doit donner les caractères de l'acide oléique. L'odeur et la saveur indiqueront aussi la fraude. Les huiles de poissons seront reconnues à l'aide du chlore qui donnera une coloration brune.

Huile de Lin — Le degré de Maumené donnera une coloration manifeste pour la moindre quantité d'huile ajoutée, il en sera de même pour l'indice d'iode et l'indice de brôme. Le point de congélation sera considérablement ~~arrêté~~ abaissé. Le réactif Barbot donnera une coloration brune après 12 heures avec mélange liquide. C'est le réactif Brullé par la coloration vermillon qu'il communique à l'huile de lin; assurera qu'il y a fraude.

Huile de Cameline — Dans ce cas, l'indice d'iode sera très élevé ainsi que celui de brôme, le point de congélation de l'huile sera abaissé. Le réactif Diésel donnera une couleur verte mélangée de vermillon; le réactif Brullé donnera une coloration vermillon qui indiquera la présence de la fraude.

Huile d'Oeillette — La présence de cette huile sera indiquée encore par un indice d'iode et un indice de brôme élevés, ainsi que par le degré de Maumené qui sera également élevé, et le point de congélation abaissé pour la moindre quantité d'huile.

Seul, le réactif Brullé donnera une coloration orangée qui indiquera la fraude.

Huile de Navette — Ici les indices sont trop rapprochés pour être caractéristiques, cependant il peut arriver que si l'huile de Navette est en grande quantité la solution alcoolique de savon pas très étendue se prenne en masse à 8 ou 10°C. Le degré de Maumené et le point de congélation sont de même rapprochés, il faudra se reporter aux procédés de coloration. Le réactif Penot donne avec l'huile de Navette une auréole vieux bleu. Le réactif Calvert, acide sulfurique de D = 1.530 donne une coloration vert intense qui se mêle au gris de l'huile de Colza. Toutes les autres réactions sont

rapprochées et se suppriment dans le cas d'un mélange des deux huiles.

Huile de Coton. — La présence de l'huile de Coton sera très facile à démontrer par l'application des procédés Ev. Milliau, Labiche, Brullé. L'acide azotique concentré à froid pourrait également assurer la preuve par cette huile.

Huile de Navette ou de Rabette.

Cette huile est fournie par deux plantes du genre Brassica : le choux navet, Brassica rapa, et le choux rave, Brassica napus, famille des Crucifères. Cette huile se rapproche beaucoup par ses propriétés et ses usages de l'huile de Colza ; cependant elle entre pour certaine part dans les huiles de consommation, pour les usages domestiques.

Les huiles de Colza les plus estimées sont celles de Caen, puis viennent celles de Rouen et celles de Lorraine sont les moins estimées.

Propriétés organoleptiques.

C'est une huile visqueuse, d'une couleur jaune pâle, d'une saveur douce, avec une odeur de Crucifères.

Propriétés physiques.

Densité = 0.9151 à 15°C. d'après Massie.

Viscosité = 17°6 V.

Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 15 gr.

Degré de Maumené = 57°C.

Degré d'échauffement avec le protochlorure de soufre = 53°.

Point de congélation = — 4°C.

P.F. des acides gras = + 15°5 C. — P.S = 17°C.

Déviation du plan de polarisation = + 10° sacch. (Girard)

Propriétés chimiques.

R. Poutet — Color. vermillonnée, pas de solidification.

R. Diésel — Color. vermillonnée.

R. Barbot — Color. chamois pâle mélangé de jaune citron, consistance d'axonge.

R. Heydenreich — Stries rouges, color. goudron végétal par agitation avec une baguette de verre.

R. Penot — Magnifique auréole vieux bleu.

R. Behrens — Color. verdâtre qui passe au chocolat violacé.

R. Calvert – Acide sulfurique D = 1.530 – Color. vert intense.
R. Hauchecorne – Coloration vermillon.
R. Massie – 1re op. Rouge orangé, pas de coloration de l'acide.
2e op. Jaune rougeâtre.
R. Brullé – La couleur primitive ne change pas.
Indice d'iode = 103.6 (V. R. Moore) – 102.90 (Girard)
Indice de brôme = 0.632 (Girard)
Indice de Koettstorfer = 175 à 179 (Allen) – 183 (V. R. Moore)

Falsifications et moyens de les déceler.

Les fraudes sont de même nature que celles subies par l'huile de Colza – On trouvera de la même manière que pour cette dernière l'acide oléique et les huiles de poissons.

Quant aux huiles végétales, les réactifs sont sensiblement les mêmes et donneront des réactions qui se rapprochent des réactions énumérées. La fraude par l'huile de Colza se découvrira par le réactif de Penot qui donnera du brun noir intense avec l'huile de Colza et l'auréole bleue sera moins nette. Il faudrait chauffer à 200° pour percevoir les différentes odeurs. La saveur renseignera aussi – Le point de solidification de l'huile variera entre – 6° et – 4°.

Huile de Moutarde.

L'huile de moutarde est fournie par le Brassica arvensis, ou moutarde champêtre, par la moutarde blanche Sinapis alba, par la moutarde noire, Sinapis nigra, famille des Crucifères. Les semences de la moutarde blanche donnent 36 %, celles de la moutarde noire donnent 18 % – Ces huiles ont à peu près les mêmes caractères et se rapprochent des huiles de Colza et de Navette. Je ne m'occuperai ici que de l'huile de moutarde noire dont on emploie le tourteau pour confectionner des sinapismes, ou papier moutarde. C'est véritablement là qu'est l'importance de cette graine, et on peut considérer l'huile douce comme produit secondaire.

Cette huile de moutarde n'est employée qu'à titre de fraude comme nous l'avons vu, et n'est pas fraudée elle-même. Je me contenterai d'en donner les propriétés physiques et chimiques, cela étant, il sera toujours facile de la caractériser.

Propriétés organoleptiques et physiques.

Cette huile couleur jaune succin est inodore et fade.

Densité = 0,918 à 15°C. d'après Massie.

Viscosité = 15°6 V.

Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 27 gr.

Degré de Maumené = 44°

Degré d'échauffement avec le protochlorure de soufre = 50°

Point de Congélation = de - 1° à 0°.

Indice de réfraction à + 16° = 1.4795 - à + 21° = 1.4763 d'après Torchon.

Déviation du plan de polarisation = + 3° (Girard)

P.F. des acides gras = + 16°c. - P.S. - id - = + 15°5.

Propriétés chimiques.

R. Poutet. - Color. vermillonnée sans épaississement.

R. Barbot - Color. chamois mélangée de jaune, consistance de miel.

R. Diésel - color. chamois puis rouge orangé après 12 heures.

R. Heydenreich - Auréole bleuâtre, coloration noirâtre sale.

R. Pénot - Il se forme une tache vert pré à la partie inférieure du liquide, avec stries brunes en suspension.

R. Behrens - Color. verdâtre puis chocolat qui s'empourpre en brunissant.

R. Calvert - Acide sulfurique de D = 1.53 - Color. vert intense.

R. Hauchecorne - Color. vermillon.

R. Massie - 1re op. Jaune marron, pas de coloration de l'acide.
2e op. Jaune rougeâtre.

R. Labiche - teinte brunâtre ou chocolat.

R. Brullé - Color. ambrée orangée.

Indice d'iode = 96,0 (V.R. Moore) - 96. (Girard)

Indice de brôme = 0,763 (Girard) - La solution alcoolique étendue à 25 c.c³ se prend en masse à 8 ou 10° C.

Huile de Ricin.

L'huile de Ricin est obtenue en France par expression à froid ou à la température de 40 à 50° de la graine de Ricin, Ricinus Communis, famille des Euphorbiacées.

Les Indes occidentales et le Brésil fournissaient jusqu'en 1809

toute l'huile nécessaire à la consommation ; à partir de cette époque le Ricinus communis, variété à graines noires d'Egypte, et variété à graines rouges d'Amérique, commença à être cultivé dans tout le bassin méditerranéen et le nord de l'Italie, à Vérone et à Legnago. En 1870-71, 654917 gallons ont été expédiés de Calcutta, dont 214959 à destination de l'Angleterre — L'importation totale s'est élevée dans la même année pour le Royaume-Uni à 86.986 quintaux estimés 82490 livres sterling. L'Inde britannique et particulièrement le Bengale ont fourni les deux tiers de cette consommation, le reste a été fourni en grande partie par l'Italie.

L'huile de Ricin, huile de Palma christi, des Italiens, est encore appelée Castoroil par les Anglais, nom qui provient d'une erreur faite à la Jamaïque entre le Ricinus communis et l'Agnus castus.

Sous ce nom quelquefois, et le plus souvent sous les noms de Blown oils, d'autres huiles oxydées, d'huiles de ricin liquides, l'Angleterre expédie des produits qui se distinguent de l'huile de ricin véritable par leur miscibilité avec les huiles minérales et leur insolubilité dans l'alcool. Ces produits sont vendus par la maison Thomas Henry Grey, de Londres, pour la préparation de la laque et des vernis, et fabriqués avec des huiles siccatives, dans lesquelles on fait barbotter de l'air comprimé, et chauffé dans un serpentin ; on les maintient ensuite à une température voisine de 200 degrés pendant quelques heures.

Propriétés physiques — Rendement — La graine de Ricin décortiquée par des moyens mécaniques fournit par expression à froid 40 % d'huile qui est épaisse, filante, transparente, inodore d'une saveur fade et douce sans âcreté. Exposée à l'air elle devient rance, visqueuse, mais ne se dessèche jamais complètement ; elle acquiert en même temps une saveur très âcre et mordicante. Par expression à chaud, le rendement atteint 51 %. C'est une huile purgative que les chinois emploient comme comestible après l'avoir fait bouillir avec de l'alun et du sucre.

Densité = 0.965 à 15°C.

Viscosité prise à 15° R = 203

Solubilité — L'huile de ricin est soluble dans toutes portions dans l'alcool à 90° et l'acide acétique cristallisable ; elle est encore soluble dans 4 p. d'alcool à 84° ; elle est insoluble dans l'éther de pétrole, et n'est

pas miscible avec les huiles minérales.

Degré de Maumené = 47°

Elévation de température produite par le protochlorure de soufre = 56°.

Point de congélation = − 18°.

Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° C = 0.653.

Indice de réfraction à + 21° = 1.4775 (Torchon)

Déviation du plan de polarisation = 43° en moyenne.

P. F. des acides gras = + 13° – P. S. – id – = + 3° C (Hübl)

Propriétés chimiques.

L'importance des propriétés physiques de l'huile de ricin annule à peu près la valeur des réactifs de coloration qui ont été indiqués pour les autres huiles.

Sous l'influence de l'acide hypoazotique, il y a production de ricinélaïdine.

Indice d'iode = 84.4 (Hübl) – 82.5 (Merckling) 86.6 à 88.3 (Morawski & Demski) – 82.5 (Girard)

Indice de brôme = 0,559 (Girard)

Indice d'acétyle = 153.4 – Ce chiffre diminue de 7.5 par l'addition de 5 % d'une huile grasse quelconque.

Indice de Koettstorfer = 181. – 181.5 (Valenta)

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de ricin est presque toujours pure étant donné son prix très peu élevé, et ses propriétés physiques si connues et si faciles à vérifier. Sa solubilité complète dans l'alcool et dans l'acide acétique, son insolubilité dans l'éther de pétrole et les huiles lourdes minérales suffisent à prouver que l'huile de ricin n'est pas mélangée avec d'autres huiles grasses végétales.

Des fraudes d'un autre genre sont possibles et réciproquement entre les huiles de: Ricin, de Croton, du Curcas purgans ou Pignons d'Inde. Il est nécessaire de connaître les propriétés de ces sortes d'huiles, on en déduira facilement, et dans quelque cas que ce soit, les combinaisons frauduleuses multiples et les substitutions auxquelles on peut avoir affaire.

Huile de Croton.

Produite des graines du Croton Tiglium, famille des Euphorbiacées, plante indigène de la côte de Malabar et de Tavoy. La graine dépouillée de son enveloppe scarieuse fournit par l'expression à froid 40 à 45% d'huile, et 50% par expression à chaud. Les tourteaux traités par l'alcool peuvent encore donner 10% d'huile.

Transparente, visqueuse, un peu fluorescente, d'odeur rance, l'huile de Croton est soluble dans 23 parties d'alcool à 85°, en plus grande proportion, mais cette solubilité paraît dépendre de l'âge de l'huile qui se dissout quand elle est résinifiée; elle est soluble dans l'éther de pétrole et dans l'acide acétique cristallisable, elle ne se solidifie pas au contact de l'acide nitrique, et s'épaissit un peu à l'exposition à l'air. D = 0.940 à 0.955.

Elle agit sur la lumière polarisée et dévie le plan de polarisation de + 46° sacch. en moyenne. Purgative à la dose de 1 goutte, elle est employée comme rubéfiant à l'extérieur.

Huile de Pignon d'Inde.

Produite par la graine du Jatropha curcas, qui croît en Amérique dans les contrées chaudes et humides, la côte occidentale d'Afrique et les îles du Cap Vert.

Les graines décortiquées fournissent par expression à froid 50% d'une huile qui est fluide transparente, incolore, possédant une odeur d'huile d'amande douce, de saveur fade, puis âcre, non rubéfiante, purgative à la dose de 20 gouttes; sa densité = 0,911, la densité est égale à 0.908 à 15° C. L'acide sulfurique la solidifie, l'acide hypoazotique lui fait prendre une consistance pâteuse. Elle est insoluble dans l'alcool et dans l'acide acétique, soluble dans l'éther de pétrole.

Point de congélation = −8° C.

Le tableau suivant rend compte immédiatement des différences de solubilité, le meilleur criterium pour découvrir la composition d'un mélange frauduleux.

	Alcool absolu.	Ether de pétrole	acide acétique
Huile de Ricin	Soluble	Insoluble	Soluble
Huile de Pignon d'Inde	Insoluble	Soluble	Insoluble
Huile de Croton	Soluble	Soluble	Soluble

Pour compléter ces moyens analytiques, j'ajouterai d'après Draper (Zeitschrift für analyt. Chemie), qu'on peut reconnaître la présence de l'huile de ricin dans une autre huile en traitant quelques gouttes de l'échantillon à examiner avec 5 à 6 gouttes d'acide nitrique et neutralisant avec du carbonate de soude; aussitôt que la réaction est terminée. Il se produira après disparition de l'odeur d'acide nitreux une odeur caractéristique d'acide œnanthylique s'il y a de l'huile de ricin en présence.

Huiles siccatives.

Huile de Lin.

L'huile de lin se retire des graines du lin cultivé, Linum usitatissimum, famille des Linées, qui rendent de 12 à 22 % d'huile par expression à froid, alors qu'elles contiennent de 33 à 34 % d'huile. Avant d'être employées à l'extraction de l'huile, elles sont abandonnées à la dessication pendant 3 ou 4 mois, puis on leur fait subir avant le broyage une légère torréfaction qui détruit le mucilage se trouvant à la surface de la graine et empêche plus tard l'altération de l'huile.

Le lin est cultivé en Bretagne sur une surface de 22900 hectares. L'Inde et la Russie en ont importé en 1872 pour une valeur de 4.513,842 livres sterling en Angleterre.

Siccative par excellence, l'huile de Lin exposée à l'air en couche mince se dessèche rapidement en absorbant de l'oxygène. On utilise cette propriété pour la fabrication des vernis et pour les peintures. On augmente sa siccativité en la faisant bouillir avec du bioxyde de manganèse ou de la litharge; elle prend alors le nom d'huile cuite propre aux vernis. Si on augmente les quantités d'oxydants et le temps de cuisson, on arrive à lui donner l'élasticité du caoutchouc, on fabrique alors les toiles cirées et le taffetas gommé. En portant l'huile à l'ébullition dans un pot de terre, l'enflammant pendant une demi-heure et la faisant bouillir de nouveau après l'avoir éteinte, on obtient une huile qui, par le mélange avec 6 parties de noir de fumée donne l'encre lithographique.

Propriétés physiques.

Exprimée à froid, l'huile de lin est jaune clair; exprimée à chaud, elle est de couleur plus foncée. Son odeur et sa saveur lui sont particulières.

Densité = 0,9325 d'après Massie.

Viscosité à 15° R = 9.7.

Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 70 gr.

Degré de Maumené = 133.

Elévation de température produite par le protochlorure de soufre = 57°

Point de congélation = -27°6.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1°C = 0.649.
Indice de réfraction à +21°C = 1.4787.
Inactive sur la lumière polarisée.
P.F. des acides gras = 23°C. - P.S. des acides gras = 21°5.
Propriétés chimiques.
R. Poutet - Color. rougeâtre, pas de solidification.
R. Diésel - Color. vert clair qui brunit rapidement.
R. Barbot - Color. jaune citron vif qui brunit.
R. Heydenreich - Stries rouge brun - puis le mélange prend une couleur de goudron végétal par agitation.
R. Penot - Tache brun noir très foncé
R. Behrens - Color. chocolat foncé
R. Calvert - Acide sulfurique D = 1.53 - Color. vert sâle.
R. Hauchecorne - Color. vermillon.
R. Massie - 1re op. huile rouge orangé brun - Acide non coloré.
2e op. huile colorée en rouge cerise.
R. Brullé - Color. orangé.
Indice d'iode = 158.0 (Hübl) - 155.2 (Moore), 156 (Merkling)
155.2 à 155.9 (Morawski & Demski) - 156.23 (Girard).
Indice de brôme = 1000 (Levallois)
Indice de Koettstorfer = 189 - 195 (Allen)
Indice d'acétyle = 8,5 (Benedikt & Ulzer)
Falsifications et moyens de les déceler.

L'industrie peut avoir à employer des huiles d'une siccativité déterminée, abstraction faite de la provenance, dans ce cas, le procédé Livache permettra de déterminer le pouvoir siccatif d'un échantillon.

Les propriétés physiques et chimiques de cette huile sont caractéristiques, le plus souvent on constatera par la recherche du degré de Maumené, de l'indice d'iode ou de l'indice de brôme, qu'on a bien affaire à une huile pure. Cependant le consommateur peut se trouver en présence d'un huile n'ayant subi aucun mélange et qui n'en est pas moins adultérée; ce fait s'explique par la culture simultanée du lin, de la navette et de la moutarde, dans l'Inde, du chènevis et du lin

en Russie, ou soit par cela que l'huile de Chènevis qui est d'un prix élevé peut parfaitement adultérer l'huile de lin dont le prix est plus modeste.

En outre il est possible de falsifier l'huile de lin

Par l'huile lourde de houille.

Par l'huile de résine, Par l'huile de Chènevis.

Par l'huile de Coton, Par l'huile d'œillette

Par l'huile de Colza. Par l'huile de Cameline

Par l'huile de poisson.

Huiles lourdes de houille et huiles de résine.

Ces huiles se retrouvent très facilement par le procédé indiqué au chapitre de l'analyse qualitative.

Huile de Coton — Cette fraude se retrouvera par l'emploi des réactifs Hauchecorne et Brullé qui donneront des colorations vermillon puis brun foncé, par les réactifs Labiche et Er. Milliau qui sont dans ce cas caractéristiques de l'huile de Coton. De plus, les P.F. & P.S. des acides gras se trouveront plus élevés.

Huile de Colza. — Cette huile se distinguera très difficilement, étant donné les propriétés si caractéristiques de l'huile de lin, seul le réactif Barbot en donnant au mélange une teinte vermillonnée et une consistance de miel indiquera la présence de la fraude. On ne concluera que par l'exclusion des autres falsifications.

Huile de Chènevis — Le point de Congélation restera ici = à -27°6. Les colorations données par les réactifs Barbot et Heydenreich seront mélangées de vert. C'est le procédé Massie, par la coloration rose ou verte de la couche acide qui indiquera la présence de l'huile de Chènevis dans le mélange.

Huile d'œillette — Cette fraude est encore plus difficile à reconnaître que celle par l'huile de Colza, car les réactifs témoignent l'intensité des colorations en faveur de l'huile de lin. Il est à remarquer que les indices et degré de Maumené, point de congélation seront peu changés, on ne concluera alors que par exclusion des autres fraudes.

Huile de Cameline — Les réactifs Diésel et Barbot caractérisent cette huile dans l'huile de lin par la coloration vermillonnée qu'ils donneront au mélange, alors que l'huile de lin pure devrait donner une coloration jaune ou verte.

Huile de Poisson - L'action du chlore qui donnera dans ce cas une coloration noirâtre à l'huile de Lin, prouvera suffisamment la présence de la fraude. On pourra ajouter à cela l'action de l'acide nitrique ou de l'acide sulfurique qui colore les huiles de poisson en rouge passant au pourpre.

Huile de Cameline.

Cette huile s'extrait par expression des graines de Cameline cultivée ou sésame d'Allemagne, Camelina sativa, ou myagrum sativum, famille des Crucifères. Cette plante, répandue dans nos champs, est cultivée surtout dans le nord de la France, pour l'extraction de son huile.

Propriétés physiques.

Cette huile est fluide, jaune clair, d'une odeur rappelant celle des tiges ou des feuilles de choux, de saveur particulière, siccative.

Densité = 0,9259, d'après Massie.
Viscosité = 9.6 à 15° R.
Solubilité dans 1000 gr. alcool absolu = 78 gr.
Degré de Maumené = 56° C.
Élévation de température produite par le protochlorure de soufre = 57°
Point de congélation = - 18° C.
Déviation du plan de polarisation = - 2°.3 Deg. sacch.
P.F. des acides gras = ---- P.S = presque toujours fluide à la tempre ordre.

Propriétés Chimiques.

R. Poutet - Color. vermillonnée - pas de solidification
R. Diésel - id. plus accentuée
R. Barbot - id.
R. Heydenreich - Stries rouges, le mélange devient brun.
R. Penot - Tache jaune brun
R. Behrens - Color. Chocolat
R. Hauchecorne. - Color. vermillon
R. Massie - 1re op. huile rouge cerise, pas de color. de l'acide.
2e op. Huile jaune rougeâtre
R. Brullé - Color. orangé.

Indice de Hübl = 132,58 (Girard)
Indice de brôme = 0.817 (Levallois)

Lorsqu'elle est pure et fraîche, elle brûle avec une flamme vive et éclairante en ne donnant que peu de fumée; lorsqu'elle est ancienne, elle brûle avec une flamme rouge en donnant beaucoup de fumée. Ses propriétés siccatives l'empêchent d'être appliquée à l'éclairage. On l'utilise pour abaisser le point de congélation des huiles à brûler et pour la fabrication des savons mous.

Falsifications et moyens de les déceler.

L'huile de Cameline étant d'un prix peu élevé et d'un usage restreint, ne donne pas lieu à des falsifications. On la trouve, comme je viens de le dire, mélangée aux huiles à brûler, colza et Navette dont elle se distingue facilement par le point de congélation, par les réactions des procédés Diésel, Barbot, Massie et Brullé, par l'élévation des indices d'iode et de brôme.

Huile d'Oeillette.

L'huile d'œillette ou huile blanche, ou huile de pavot de pays, se retire par expression des graines du pavôt sommifère (variétée pavôt œillette), Papaver sommiferum, famille des Papavéracées, ou d'une variété de l'Inde, venant de Calcutta, dont l'huile possède à très peu de chose près les propriétés de l'huile d'œillette ordinaire.

Les graines noires du pavôt œillette, donnent une huile blanche, provenant de la première expression des graines de choix, une seconde huile rousse, provenant de la seconde pression, ou des graines de choix inférieur, utilisée dans l'industrie.

Propriétés organoleptiques et physiques.

L'huile d'œillette ressemble à l'huile d'olive par son aspect et sa saveur douce agréable; elle est presque incolore ou de couleur jaune d'or, se décolorant rapidement à l'air et sous l'influence de la lumière. Elle est très siccative.

Densité = 0,924 à 15°C (d'après Massie)

Viscosité = 13.6 à 15°R.

Solubilité dans 1000gr. d'alcool absolu = 47gr.

Degré de Maumené = 86°.4
Élévation de température produite avec le protochlorure de soufre = 57°.
Point de solidification = − 18°.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1°C = 0.695.
Indice de réfraction = 1.4775 à + 16°C et 1.4755 à + 21° (Torchon)
Déviation du plan de polarisation = − 0°.7.
P.F. des acides gras = 20°.5 − P.S. = 16°5 (Hübl)
Propriétés chimiques.
R. Poutet – Color. vermillonnée, pas de solidification.
R. Barbot – Color. chamois pâle plus ou moins mélangé de jaune. Pas de solidification.
R. Heydenreich – Color. jaune citron qui devient plus ou moins verdâtre.
R. Penot – Production d'une tache vert pré à la partie inférieure de la couche d'huile, avec stries brun jaune en suspension.
R. Behrens – Color. vieux rose ou fleur de pêcher qui brunit.
R. Hauchecorne – Color. ambrée mélangée de vermillon.
R. Massie – 1re op. Coloration de l'huile : abricot clair – Pas de color. de l'acide.
2e op. Rouge vif.
R. Brullé – Color. orangé faible.
Indice d'iode = 136,0 (Hübl) 134,0 (Moore). 130.5 (Merkling) 130.92 (Girard)
Indice de brôme = 0,835 (Levallois)
Indice de Hehner = 95.38 (Dietzell & Kressner)
Indice de Koettstorfer = 194.6 (Valenta)
Indice d'acétyle = 13.1 (Benedikt & Ulzer)
Falsifications et moyens de les déceler.
Le prix relativement bas de cette huile et sa saveur presque nulle en font un objet de consommation rarement falsifié et un produit propre à falsifier nombre d'autres huiles. On peut néanmoins substituer à l'huile blanche, de l'huile de coton purifiée, de l'huile de sésame, quelquefois de l'huile d'arachide qui se reconnaîtra facilement à sa saveur particulière, et qu'on pourra du reste déterminer au moyen du procédé Renard, ou de la recherche de l'indice de brôme. L'huile de sésame possède des réactions de coloration trop sensibles avec les réactifs Baudouin, acide chlorhydrique sucré, Massie, coloration de l'acide, et Behrens, coloration de l'huile en

vert pré, pour qu'on hésite dans sa détermination.
L'huile de Coton donne, par l'application des procédés Hauchecorne, Brullé, Er. Milliau et Hirschoun, avec le chlorure d'or des réactions tout à fait caractéristiques.

Huile de Chènevis.

L'huile de Chènevis ou de chanvre est retirée par expression des graines du chanvre cultivé, cannabis sativa, famille des Urticées. Son commerce est de peu d'importance et son prix relativement élevé.

Propriétés organoleptiques et physiques.

Elle possède une saveur fade, une odeur désagréable, sa couleur jaune verdâtre quand elle est fraîche, devient de plus en plus jaune.

Densité = 0,925.5 à 15° C. (Massie)
Viscosité = 9.6 à 15° R.
Solubilité dans 1000 gr. d'alcool absolu = 53 gr.
Degré de Maumené = 98°
Élévation de température produite par le protochlorure de Soufre = 52°5.
Point de congélation = − 27°6.
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° C = 0,826.
Indice de réfraction = 1.4741 à + 16° d'après Torchon.
Déviation du plan de polarisation = − 0°5. Deg. Sacchar.
P.F. des acides gras = 21° C. P.S = 19° C.

Propriétés chimiques.

R. Poutet − Color. vermillonnée, pas de solidification.
R. Diésel − Color. vert clair qui devient brun orangé.
R. Heydenreich − Color. vert émeraude qui devient goudron végétal.
R. Pénot − Tache brun noir.
R. Behrens − Color. chocolat puis s'empourpre.
R. Calvert − Acide sulfurique D = 1.53 − Vert très franc
R. Hauchecorne − Color. vermillon.
R. Massie − 1re op. Coloration de l'huile : brun rougeâtre
col. de l'acide en rose ou vert suivant l'âge de l'huile

2°. op. – Color. brun rougeâtre.
Indice d'iode = 143,0 (Hübl) – 122,2 à 125,2 (Morawski & Demski) 127,10 (Girard)
Indice de brôme = 0.786 (Girard)
Indice de Koettstorfer = 193.1 (Valenta)
Indice d'acétyle = 7.6 (Benedikt & Ulzer).

Falsifications et moyens de les déceler.

Cette huile étant peu employée, est peu falsifiée; le plus souvent, c'est l'huile de lin qu'on lui ajoute en la colorant par des tourteaux ou de l'indigo. La présence de l'huile de lin sera très facilement découverte, à cause des réactions très prononcées de celle-ci, de son degré de Maumené plus élevé, des indices de brôme et d'iode plus élevés aussi, et par la constance du point de congélation. Si par hasard on avait affaire à des fraudes par l'huile de coton ou l'huile d'œillette, on retrouverait facilement la 1re par les réactifs Hauchecorne, Brullé, Labiche, Er. Milliau et Hirschsohn. L'huile d'œillette serait découverte par le réactif de Massie, l'abaissement faible du point de congélation et du degré de Maumené; on ne conclura néanmoins à cette falsification que par exclusion des autres.

Huile de Noix.

L'huile de Noix est extraite de la noix royale, fruit du Juglans regia, famille des Juglandées. Les amandes séparées de la coque et mondées donnent par 1re pression une huile qui sert aux usages alimentaires. Le tourteau subit une seconde pression après mélange avec de l'eau bouillante, il donne une huile dite tirée à feu, qui sert principalement dans les arts.

Propriétés organoleptiques & physiques.

L'huile vierge est fluide, de couleur jaune peu prononcée, d'une odeur faible, et d'une saveur de noix. L'huile tirée à feu est verdâtre, caustique et très siccative.

Densité = 0.926, d'après Massie à 15°C.
Viscosité = 9.7 à 15°R.
Solubilité dans 1,000 gr. d'alcool absolu = 44 gr.
Point de congélation = Encore liquide à –28°.

Degré de Maumené = 101°.
Elévation de température avec le protochlorure de soufre = 44°
Correction à faire subir à la densité pour une variation de température de 1° C = 0.739.
Indice de réfraction = 1.4775 à +16° et 1.4751 à +21° (Torchon)
Déviation du plan de polarisation = inactive
P.F. des acides gras = presque toujours fluide à la température ordinaire.
P.S. — — id — — = +9°C.
Propriétés chimiques.
R. Poutet & Barbot — Color. vermillonnée - pas de solidification.
R. Diésel — Color. vermillonnée -
R. Heydenreich — Stries brunes.
R. Penot — Il se forme une tache verte à la partie inférieure de la couche huileuse avec stries brunes.
R. Behrens — Color. vermillon qui brunit.
R. Hauchecorne & Brullé — Color. vermillon.
R. Massie — 1re op. color. de l'huile : rouge orangé - pas de color. de l'acide.
2e op. Color. de l'huile - jaune orangé.
Indice d'iode = 143.0 (Hübl) - 145.7 (Hasura) - 144.51 (Girard)
Indice de brôme = 0.737 (Girard)
Indice de Koettstorfer = 196. (Valenta)
Indice d'acétyle = 7.5 (Benedikt & Ulzer).
Falsifications et moyens de les déceler.
L'huile de Noix comestible est d'un prix élevé qui permet les fraudes
Par l'huile de Coton — Par l'huile d'arachide
Par l'huile de Sésame — Par l'huile d'abricot
Par l'huile d'Oeillette
L'huile destinée à l'industrie peut être falsifiée par l'huile de Lin.
Huile de Coton — Sa présence sera démontrée par les réactifs Hauchecorne & Brullé, qui tous deux donneront une coloration vermillon, puis brun noir, par les réactifs Milliau, Labiche et Hirschoun, tous trois caractéristiques de l'huile de Coton. Les P.F. & P.S. des acides gras, son point de congélation à -12° ajouteront encore à la certitude du résultat.
Huile de Sésame — Cette huile se reconnaîtra facilement dans l'huile de Noix par ses réactifs particuliers, Baudouin, Behrens, Mattée,

color. de l'acide, par l'abaissement du degré de Maumené, de l'indice d'iode et de l'indice de brôme, par l'élévation du point de congélation de l'huile.

Huile d'œillette - Le réactif Massie, 2e op., donnera au mélange une coloration rouge qui indiquera la présence de cette huile. Le degré de Maumené et l'indice d'iode seront abaissés, le point de congélation de l'huile sensiblement diminué et l'indice de brôme élevé.

Huile d'arachide - Cette fraude sera reconnue par un abaissement considérable du degré de Maumené, par le point de congélation de l'huile qui sera élevé. Il suffira de prendre l'indice de brôme pour être convaincu du résultat, auquel on peut ajouter la recherche de l'acide arachidique par le procédé Renard.

Huile d'abricot - Ici encore le degré de Maumené sera très abaissé, mais le point de congélation de l'huile restera le même - les indices de brôme et d'iode seront abaissés, les acides gras de l'huile de Noix toujours liquides à la température ordinaire, seront solidifiés, les P.F. & P.S. des acides gras de l'huile d'abricot étant P.F = 33°- P.S = 31°. Enfin le réactif Nicklès cité à l'étude particulière de l'huile d'abricot assurera qu'on est en présence d'une falsification.

Conclusion.

Les méthodes connues pour l'analyse des huiles grasses végétales permettent :

1° De déterminer une huile supposée pure ;

2° De reconnaître la pureté d'une huile donnée ;

3° De démontrer la présence des fraudes dues à l'acide oléique, à la résine, aux huiles lourdes de houille, aux huiles de poissons, et à l'huile de résine ;

4° De déterminer qualitativement et quantitativement les composants d'un mélange d'huiles végétales fait dans des conditions normales, c'est-à-dire comprenant deux, trois ou quatre sortes d'huiles au plus.

Malgré tous les travaux publiés sur cette question, le dernier mot est loin d'être dit, néanmoins, on le voit, nous sommes en possession de méthodes sérieuses et concluantes pour rechercher les falsifications des huiles grasses végétales.

Paul Girard.